

INSTITUTO POLITÉCNICO DO PORTO  
INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHERIA QUÍMICA

# Determinação da Tensão Interfacial do Sistema Água – Tolueno - Acetona

---

**Tânia Filomena Castro Valente Silva**

Mestrado em Engenharia Química  
Ramo de Optimização Energética na Indústria Química  
Dezembro 2009



# Determinação da Tensão Interfacial do Sistema Água - Tolueno - Acetona

Tânia Filomena Castro Valente Silva

Dezembro 2009

**Orientador:** Doutora Maria Margarida Marques Ribeiro

**Co-Orientador:** Doutora Elsa Maria de Carvalho Ferreira Gomes



## **Agradecimentos**

Após a minha chegada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), nomeadamente ao Departamento de Engenharia Química (DEQ), não seria de todo justo não expressar os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que permitiram que o presente trabalho fosse concretizado. Em particular gostaria de agradecer:

À Doutora Margarida Ribeiro, minha orientadora, a oportunidade que me deu de realizar a tese de mestrado sob a sua orientação, assim como da sua presença assídua e enriquecedora na discussão e resolução dos problemas verificados, sobretudo nos momentos menos bons que surgiram no decorrer do trabalho, reconhecendo que sem a sua ajuda e os seus valiosos conhecimentos não teria sido possível cumprir os objectivos propostos.

À Doutora Elsa Gomes, minha co-orientadora, a disponibilidade constante que sempre manifestou, a ajuda e a crítica construtiva que se tornaram preciosas, principalmente nos momentos menos bons que foram surgindo com o decorrer do trabalho, não deixando de referir que sem o seu apoio e o seu conhecimento de estatística não teria sido possível a execução do presente trabalho.

Ao Laboratório de Investigação em Modelação e Simulação de Processos Multifásicos (SIPROM), integrado no Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI) e ao Laboratório de Tecnologia Química as condições e as facilidades disponibilizadas para a realização da minha tese de mestrado.

Um particular agradecimento às amigas que o ingresso neste curso me permitiu conhecer e viver óptimos momentos de convívio e trabalho com as quais espero manter e reforçar esta amizade: Diana Machado, Raquel Rocha e Sofia Lima. Cada uma à sua maneira, foram verdadeiras amigas principalmente na minha integração e nas fases mais complicadas desta caminhada.

Ao meu marido e aos meus queridos familiares, principalmente aos meus pais e ao meu irmão o meu franco reconhecimento pela ajuda e pela força que sempre me incutiram ao longo da minha vida pessoal e académica.

A todos os meus sinceros agradecimentos!

## Resumo

A principal finalidade deste trabalho foi o estudo da tensão interfacial do sistema líquido-líquido, água – tolueno – acetona, e respectiva análise estatística dos resultados, através de um tensiômetro preparado para utilizar o método da gota pendente e usando uma injeção automática da fase dispersa (tolueno) na fase aquosa.

Neste estudo foram utilizados água destilada e tolueno puro mutuamente saturados quando se estabeleceu um procedimento rigoroso para a determinação da tensão interfacial no tensiômetro CAM 101 da KSV Instruments, quando se fez variar o volume e idade da gota e a temperatura e ainda, quando se avaliou a reprodutibilidade dos resultados obtidos pelo equipamento. Também foram usados água e tolueno puros, mas somente para comparação com valores publicados em artigos científicos. Finalmente, adicionou-se diferentes quantidades de acetona à água destilada saturada com tolueno, de modo a analisar a influência da adição de um soluto ao sistema água - tolueno.

Após a análise da variação do volume da gota constatou-se que a bureta automática deveria ser programada para debitar um volume equivalente a 43  $\mu\text{L}$ . A repetibilidade dos resultados foi interpretada através do coeficiente de variação, que para o primeiro e segundo grupos de ensaios realizados foi de 0,33 e 0,27%, mostrando-se bastante pequeno o que indica uma boa repetibilidade. A reprodutibilidade dos resultados foi avaliada em termos do coeficiente de correlação intraclasse, cujo valor foi igual a 0,940, o que indica uma excelente reprodutibilidade, e também, a partir da representação de Bland e Altman (1986), em que se observou que apenas um ponto se encontrava fora dos limites estabelecidos por este método. Os valores da tensão interfacial, a  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , entre a água e o tolueno, puros e mutuamente saturados, foram de  $36,12 \pm 0,05$  e  $35,22 \pm 0,03$  mN/m, respectivamente, e mostraram-se bastante próximos de valores publicados em artigos científicos. Relativamente à influência da idade da gota verificou-se que à medida que esta aumenta a tensão interfacial diminui, havendo tendência para gotas de aproximadamente 40 e 43  $\mu\text{L}$  se soltarem do capilar ao fim de algum tempo. No que diz respeito ao estudo da temperatura aferiu-se que um aumento deste parâmetro, de  $17,0 \pm 0,1$  para  $29,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , leva a uma diminuição da tensão interfacial, de  $35,47 \pm 0,03$  até  $34,96 \pm 0,03$  mN/m. Por fim, conclui-se que um acréscimo da concentração de acetona na solução aquosa (água saturada com tolueno), de 0 para  $5,002 \pm 0,002\%$  (m/m), a  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , provoca o decréscimo da tensão interfacial, de  $35,35 \pm 0,06$  até  $23,64 \pm 0,06$  mN/m.

Os vários ensaios realizados demonstraram que o uso de um sistema automático de injeção da gota pendente (bureta automática) é de extrema importância para a obtenção de resultados reprodutíveis.

**Palavras – Chave:** Tensão Interfacial, Gota Pendente, Sistema Líquido-Líquido, Análise Estatística.

## Abstract

The main purpose of this work was to study the interfacial tension of the liquid-liquid system, water - toluene - acetone, and their statistical analysis, using a tensiometer set to use the pendant drop method and using an automatic injection of the dispersed phase (toluene) in the aqueous phase.

In this study, we used distilled water and pure toluene mutually saturated when it established a rigorous procedure for determining the interfacial tension in the CAM 101 tensiometer of KSV Instruments, when it was varied the volume and age drop and the temperature and yet, when we assessed the reproducibility of results obtained by the equipment. Were also used pure water and toluene, but only for comparison with values published in scientific articles. Finally, added different amounts of acetone to distilled water saturated with toluene, in order to analyze the influence of the addition of a solute to the system water - toluene.

After analysis of the variation of drop volume, was found that the automatic burette should be programmed to charge an amount equivalent to 43  $\mu\text{L}$ . The repeatability of results was interpreted by the coefficient of variation, which for the first and second groups of tests were 0.33 and 0.27%, being rather small indicating a good repeatability. The reproducibility was evaluated in terms of the intraclass correlation coefficient, whose value was 0.94, indicating an excellent reproducibility, and also from the Bland and Altman (1986) representation, which noted that only once point was outside the limits established by this method. The values of interfacial tension at  $20.0 \pm 0.1$  °C, between water and toluene, pure and mutually saturated, were  $36.12 \pm 0.05$  and  $35.22 \pm 0.03$  mN/m, respectively, and were very close to values published in scientific articles. On the influence of drop age was found that as this increases the interfacial tension decreases, with a tendency to drop of approximately 40 and 43  $\mu\text{L}$  are released from capillaries after some time. Regarding to the study of temperature was checked that increasing this parameter from  $17.0 \pm 0.1$  to  $29.0 \pm 0.1$  °C, leads to a decrease of interfacial tension, from  $35.47 \pm 0.03$  to  $34.96 \pm 0.03$  mN/m. Finally, it is concluded that an increase in concentration of acetone in aqueous solution (water saturated with toluene), from 0 to  $5.002 \pm 0.002\%$  (w/w), at  $20.0 \pm 0.1$  °C, causes the decrease of interfacial tension, from  $35.35 \pm 0.06$  to  $23.64 \pm 0.06$  mN/m.

Various tests have shown that the use of an automatic injection of the pendant drop (automatic burette) is very important to obtain reproducible results.

**Keywords:** Interfacial Tension, Pendant Drop, Liquid-Liquid System, Statistical Analysis.

## Índice

Índice de Tabelas.....	xi
Índice de Figuras.....	xiv
Nomenclatura.....	xvii
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Objectivos do Trabalho.....	2
1.3. Plano de Trabalho.....	3
<b>2. Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>5</b>
2.1. Tensão Interfacial.....	5
2.1.1. Interfaces Curvas e a Equação de Young-Laplace.....	8
2.1.2. Tensiometria.....	11
2.1.2.1. Grupo I.....	11
2.1.2.2. Grupo II.....	12
2.1.2.3. Grupo III.....	13
2.1.2.4. Grupo IV.....	14
2.1.2.5. Grupo V.....	15
2.1.2.6. Comparação dos Métodos Convencionais.....	16
2.1.3. Método da Gota Pendente.....	17
2.2. Análise Estatística.....	21
2.2.1. Estatística Descritiva.....	22
2.2.1.1. Medidas de Localização ou Tendência Central.....	22
2.2.1.2. Medidas de Dispersão.....	23
2.2.1.3. Representação gráfica de Resultados.....	24



2.2.2. Inferência Estatística.....	26
2.2.2.1. Incerteza de Medição.....	26
2.2.2.2. Critério de Chauvenet.....	27
2.2.2.3. Testes de Hipóteses.....	28
2.2.2.4. Condições de Aplicação dos Teste Paramétricos.....	30
2.2.2.5. Testes de Comparação entre Populações.....	32
2.2.2.6. Repetibilidade e Reprodutibilidade.....	34
<b>3. Metodologia Experimental .....</b>	<b>37</b>
3.1. Sistemas Líquido-Líquido.....	37
3.2. Equipamento.....	39
3.3. Ensaios Preliminares com Vista à Optimização do Procedimento Experimental .....	41
3.4. Procedimento Experimental .....	44
3.5. Arranque da Instalação .....	50
3.6. Condições Operatórias .....	51
<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>53</b>
4.1. Variação do Volume da Gota .....	53
4.2. Análise da Repetibilidade e da Reprodutibilidade dos Resultados para volume 43...68	68
4.3. Comparação da Tensão Interfacial do Sistema Água - Tolueno.....	76
4.4. Estudo da Idade da Gota .....	78
4.5. Interferência da Temperatura no Valor da Tensão Interfacial.....	82
4.6. Influência da Adição de Acetona ao Sistema Água – Tolueno .....	86
<b>5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros .....</b>	<b>95</b>
<b>6. Bibliografia .....</b>	<b>99</b>

<b>Anexos .....</b>	<b>107</b>
Anexo A - Tabelas para a Análise Estatística .....	109
Anexo B - Determinação da Massa Volúmica .....	110
Anexo C - Preparação das Soluções de Acetona.....	113
Anexo D - Calibração do Tensiómetro .....	115
Anexo E - Calibração da Temperatura no Interior da Cuvete .....	117
Anexo F - Resultados Experimentais.....	119
Anexo F.1 - Variação do Volume da Gota.....	119
Anexo F.2 - Análise da Repetibilidade e da Reprodutibilidade dos Resultados para o Volume 43 .....	128
Anexo F.3 - Comparação da Tensão Interfacial do Sistema Água – Tolueno....	131
Anexo F.4 - Estudo da Idade da Gota.....	133
Anexo F.5 - Interferência da Temperatura no Valor da Tensão Interfacial .....	140
Anexo F.6 - Influência da Adição de Acetona ao Sistema Água - Tolueno.....	142

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Comparação dos métodos convencionais para determinar a tensão interfacial.....	16
Tabela 2.2 – Testes de verificação das condições de aplicação dos testes paramétricos. ....	31
Tabela 2.3 – Testes de comparação entre populações. ....	32
Tabela 3.1 - Massa volúmica da água destilada e do tolueno puro após saturação mútua, a diferentes temperaturas.....	38
Tabela 3.2 - Massa volúmica das soluções de água destilada saturada com tolueno e acetona, a 20,0±0,1 °C.....	38
Tabela 3.3 - Influência do controlo manual do volume da gota na tensão interfacial. ....	42
Tabela 3.4 - Influência do controlo automático do volume da gota na tensão interfacial.....	43
Tabela 3.5 - Cronograma das anomalias no laboratório. ....	50
Tabela 3.6 - Condições operatórias do trabalho experimental. ....	51
Tabela 4.1 - <i>Output</i> gerado pelo <i>software</i> CAM, para o quinto ensaio do volume de 15 µL, do estudo da variação do volume da gota. ....	59
Tabela 4.2 - Valores da tensão interfacial para cada ensaio de volume programado igual a 15µL, no momento B. ....	60
Tabela 4.3 - <i>Output</i> do SPSS para o teste à normalidade e homogeneidade de variâncias de todos os ensaios de volume de gota programado equivalente a 15 µL.....	61
Tabela 4.4 - <i>Output</i> do SPSS para o teste de Friedman a todos os ensaios com volume de gota equivalente a 15 µl, no momento B. ....	62
Tabela 4.5 - Teste de Shapiro-Wilk à normalidade de cada volume de gota, para os ensaios realizados após a primeira (A) e quarta (B) reparação da bureta automática. ....	66
Tabela 4.6 - Identificação dos <i>outliers</i> em cada volume, para os momentos A e B.....	66
Tabela 4.7 - Valores finais de volume da gota, tensão interfacial, factor forma e área da gota, para o momento A e B.....	67
Tabela 4.8 - Teste de Kruskal-Wallis para o 1º e 2º Grupo de Ensaaios. ....	69
Tabela 4.9 - <i>Output</i> do SPSS para a análise estatística descritiva a cada grupo de ensaios.....	72
Tabela 4.10 - Comparação dos valores da tensão interfacial entre a água e o tolueno, a 20°C. ....	77
Tabela 4.11 - Valores finais da tensão interfacial para cada temperatura.....	86
Tabela 4.12 - Valores finais da tensão interfacial para cada concentração de acetona. ....	93
Tabela 4.13 – Comparação dos valores da tensão interfacial para as diferentes concentrações de acetona. ....	93

Tabela A.1 – Valores de <i>t-Student</i> para vários intervalos de confiança em função do número de medições efectuadas (Silva, 2001).....	109
Tabela A.2 – Tabela do Critério de Chauvenet para rejeição de dados, com a equação de ajuste da curva (Taylor, 2009).....	109
Tabela B.1 – Massa volúmica da água destilada a diferentes temperaturas.....	110
Tabela B.2 – Determinação da massa volúmica da água destilada e do tolueno puro, mutuamente saturados, a diferentes temperaturas.....	111
Tabela B.3 – Determinação da massa volúmica das soluções de acetona em água destilada saturada com tolueno puro, a 20,0°C. ....	112
Tabela C.1 – Determinação da percentagem mássica das soluções de acetona em água destilada saturada com tolueno puro, a 20,0°C. ....	113
Tabela C.2 – Determinação da incerteza da percentagem mássica de acetona.....	114
Tabela E.1 – Registo das temperaturas mensuradas aquando da calibração da temperatura no interior da cuvete.....	117
Tabela E.2 – Valores das temperaturas utilizadas nas experiências realizadas. ....	118
Tabela F.1 – Valores médios de volume da gota, tensão interfacial, área da gota e factor forma, para cada ensaio, no momento A.....	121
Tabela F.2 – Valores médios de volume da gota, tensão interfacial, área da gota e factor forma, para cada ensaio, no momento B.....	122
Tabela F.3 – Aplicação do critério de Chauvenet aos ensaios do momento A e incerteza associada a cada volume. ....	123
Tabela F.4 – Aplicação do critério de Chauvenet aos ensaios do momento B e incerteza associada a cada volume. ....	124
Tabela F.5 – <i>Output</i> do SPSS para o teste à normalidade de todos os volumes, nos momentos A e B.....	126
Tabela F.6 – <i>Output</i> do SPSS para o teste à homogeneidade de variâncias entre os volumes dos momentos A e B. ....	126
Tabela F.7 – <i>Output</i> do SPSS para o teste <i>t-Student</i> entre os volumes dos momentos A e B.....	127
Tabela F.8 – Valores médios do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma, para o 1º e 2º Grupo de Ensaio. ....	128
Tabela F.9 – <i>Output</i> do SPSS para o teste <i>t-Student</i> entre o 1º e 2º grupo de ensaios.....	130
Tabela F.10 – Coordenadas do gráfico da Bland e Altman.....	130
Tabela F.11 – Valores médios do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma, para a água destilada e o tolueno puro, a 20,0°C.....	131
Tabela F.12 – <i>Output</i> do SPSS para a teste à normalidade dos ensaios realizados para o sistema água destilada e o tolueno puro, a 20,0°C.....	132

Tabela F.13 – Valores médios do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma, para uma gota de volume equivalente a 43 $\mu\text{L}$ ao longo de 30 minutos. ....	133
Tabela F.14 – Valores médios, desvio-padrão, coeficiente de variação e incerteza, do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma, para uma gota de volume equivalente a 43 $\mu\text{L}$ ao longo de 30 minutos. ....	135
Tabela F.15 – Valores do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma, para uma gota de volume equivalente a 43 $\mu\text{L}$ , para todos os ensaios, ao longo de 155 minutos. ....	136
Tabela F.16 – Valores da tensão interfacial de uma gota de volume equivalente a 43 $\mu\text{L}$ , para todos os ensaios, ao longo de 240 minutos.....	137
Tabela F.17 – Valores do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma, para uma gota de volume equivalente a 35 $\mu\text{L}$ , para todos os ensaios, ao longo de 16 horas.....	138
Tabela F.18 – Valores médios do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma, para diferentes temperaturas.....	140
Tabela F.19 – <i>Output</i> do SPSS para a teste à normalidade dos ensaios realizados a diferentes temperaturas.....	141
Tabela F.20 – Incerteza da regressão linear à curva tensão interfacial versus temperatura.....	142
Tabela F.21 – Valores médios do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma, para diferentes concentrações de acetona. ....	143
Tabela F.22 – <i>Output</i> do SPSS para a teste á normalidade dos ensaios realizados a diferentes concentrações de acetona. ....	144
Tabela F.23 – Incerteza da regressão linear à curva tensão interfacial versus logaritmo neperiano da concentração de acetona.....	145

## Índice de Figuras

Figura 2.1 – Efeitos da tensão interfacial (Dia-a-dia Educação, 2009; Curiofísica, 2009). ....	5
Figura 2.2 – Esquema representativo das forças que actuam na superfície e no interior dos líquidos (Tropea <i>et al</i> , 2007).....	7
Figura 2.3 – Filme de uma bolha de espuma de sabão esticado através de uma armação de arame com uma parte móvel (Tropea <i>et al</i> , 2007). ....	7
Figura 2.4 – Esquema da variação de volume numa bolha de sabão. ....	8
Figura 2.5 - Secção de uma superfície curva arbitrária (Adamson e Gast, 1997). ....	9
Figura 2.6 – Método da placa de Wilhelmy (à esquerda) e do anel de du Noüy (à direita) (Tropea <i>et al</i> , 2007). ....	12
Figura 2.7 – (a, b) Método da pressão máxima da bolha; Fases do crescimento de uma bolha (Tropea <i>et al</i> , 2005). ....	13
Figura 2.8 – Método da ascensão capilar (à esquerda); (a-c) Método do peso ou volume da gota (à direita); (a) Aproximação ao balanço de forças; (b) Medição da tensão superficial; (c) Medição da tensão interfacial (à direita) (Drelich <i>et al</i> , 2002; Tropea <i>et al</i> , 2007). ....	13
Figura 2.9 – Método da gota pendente (à esquerda); Método da gota séssil (à direita) (Tropea, <i>et al</i> 2007; Drelich <i>et al</i> , 2002). ....	14
Figura 2.10 – Método da gota giratória (à esquerda); (a, b) Método da micropipeta (à direita); (a) Baseado na diferença de pressão; (b) Baseado na força de deformação (Tropea <i>et al</i> , 2007; Drelich <i>et al</i> , 2002). ....	15
Figura 2.11 - Geometria e notação de símbolos de um perfil da gota pendente (Arashir e Demarquette, 1999). ....	17
Figura 2.12 – Diagrama de extremos e quartis. ....	24
Figura 2.13 – Representação de um histograma. ....	25
Figura 2.14 – Representação de um diagrama de dispersão. ....	25
Figura 2.15 – Representação de Bland e Altman. ....	35
Figura 3.1 - Fotografia do tensiómetro (Manual do tensiómetro CAM 101 da KSC Intruments). ....	39
Figura 3.2 - Constituição do tensiómetro (Manual do tensiómetro CAM 101 da KSC Intruments). ....	40
Figura 3.3 – Instalação Experimental ....	41
Figura 3.4 – Selecção do ícone referente à edição da base de dados. ....	44
Figura 3.5 – Propriedades da água e do tolueno a 20°C. ....	45
Figura 3.6 – Selecção do ícone referente ao método da gota pendente. ....	45
Figura 3.7 – Configuração experimental. ....	45
Figura 3.8 – Posição da seringa. ....	46

Figura 3.9 – Inoculação da gota. ....	47
Figura 3.10 – Calibração com a agulha. ....	48
Figura 3.11 – Selecção da gota. ....	48
Figura 3.12 – Ajuste do perfil da gota. ....	49
Figura 3.13 – Selecção do ícone à procura de experiências. ....	49
Figura 4.1 – Gráficos da tensão interfacial em função do volume da gota, após a primeira (A) e quarta (B) reparação da bureta. ....	55
Figura 4.2 – Gráficos da tensão interfacial, do factor forma e da área da gota em função do volume da gota, para os ensaios realizados no momento A e B. ....	56
Figura 4.3 – Evolução da forma da gota com o aumento do volume. ....	57
Figura 4.4 – Distribuição da tensão interfacial ao longo de cada ensaio com volume de gota equivalente a 15 $\mu$ L. ....	63
Figura 4.5 – Tensão interfacial do ensaio 1 em função da tensão interfacial do ensaio 6 (esquerda) e do ensaio 5 (direita), segundo a segundo, e respectivos <i>CCI</i> 's. ....	64
Figura 4.6 – Distribuição da tensão interfacial dos 70 ensaios realizados no 1º e 2º Grupo de ensaios. ....	70
Figura 4.7 – Distribuição da tensão interfacial para o 1º e 2º Grupo de Ensaios. ....	71
Figura 4.8 – Histograma da tensão interfacial com ajuste da curva normal e p-value, obtido a partir do teste de Kolmogorov-Smirnov à normalidade, para cada grupo de ensaios. ....	73
Figura 4.9 - Valores da tensão interfacial do 1º Grupo de Ensaios versus 2º Grupo de ensaios e valor de <i>CCI</i> . ....	74
Figura 4.10 – Diferença entre os valores da tensão interfacial do 1º e 2º Grupo em função do valor de tensão interfacial médio dos dois grupos. ....	75
Figura 4.11 – Representação dos valores médios de $\gamma$ e respectiva incerteza, para cada grupo de ensaios. ....	76
Figura 4.12 – Tensão interfacial entre água e tolueno mutuamente saturados em função do tempo, com volume de gota equivalente a 43 $\mu$ L ao longo de 30 minutos. ....	78
Figura 4.13 -Tensão interfacial entre água e tolueno mutuamente saturados em função do tempo, com volume de gota equivalente a 43 $\mu$ L ao longo de 155 minutos, e evolução da gota de tolueno para o 1º Ensaio. ....	79
Figura 4.14 -Tensão interfacial entre água e tolueno mutuamente saturados em função do tempo, com volume de gota equivalente a 40 $\mu$ L ao longo de 240 minutos. ....	80
Figura 4.15 -Tensão interfacial entre água e tolueno mutuamente saturados em função do tempo, com volume de gota equivalente a 35 $\mu$ L ao longo de 16 horas. ....	81
Figura 4.16 – Volume da gota de tolueno (esquerda) e factor forma (direita) em função do tempo, com volume de gota inicial equivalente a 35 $\mu$ L, ao longo de 16 horas. ....	82
Figura 4.17 – Gráfico da tensão interfacial em função da temperatura. ....	83

Figura 4.18 – Gráfico da tensão interfacial em função da percentagem mássica de acetona em água destilada saturada com tolueno. ....	87
Figura 4.19 – Gráficos da tensão interfacial (esquerda) e pressão interfacial (direita) em função da concentração de soluto na fase aquosa (McClements, 2005). ....	90
Figura 4.20 – Gráficos da tensão interfacial em função do logaritmo neperiano da percentagem mássica da acetona (a) e pressão interfacial em função da percentagem mássica de acetona (b). ....	91
Figura 4.21 – Evolução do perfil da gota com o aumento da concentração de acetona na fase aquosa.....	92
Figura D.1 – Selecção do ícone referente à calibração. ....	115
Figura D.2 – Posicionamento da bola de calibração.....	115
Figura D.3 – Selecção da bola de calibração. ....	116
Figura D.4 – Ajuste à bola de calibração. ....	116
Figura E.1 – Temperatura exibida no visor em função da temperatura na cuvete (a); Temperatura regulada em função da temperatura exibida no visor (b).....	118
Figura F.1 – Valores da tensão interfacial para cada ensaio de volume programado igual a 15µL, no momento B, ao longo de vinte segundos. ....	120
Figura F.2 – Distribuição da tensão interfacial para os volumes 25, 30 e 40 do momento A.....	125
Figura F.3 – Diagrama de extremos e quartis para o sistema água destilada tolueno puro, a 20,0°C. ....	132
Figura F.4 – Distribuição da tensão interfacial obtido em todos os ensaios ao longo do tempo. ....	134



## Nomenclatura

### *Caracteres Romanos*

Símbolo	Descrição	Unidades S.I.
$A$	Área	$m^2$
$A_G$	Área da gota	$m^2$
$CCI$	Coeficiente de correlação intraclasse	
$cv$	Coeficiente de variação	%
$F$	Força	N
$g$	Aceleração da gravidade	$m/s^2$
$L$	Deslocamento	m
$n$	Número de observações examinadas	
$R$	Raio de curvatura de uma superfície curva arbitrária	m
$r$	Raio esférico	m
$R_0$	Raio no ápice	m
$R_1$	Raio meridional da gota	m
$R_2$	Raio azimutal da gota	m
$S$	Comprimento do arco ao longo do perfil da gota	m
$s$	Desvio padrão	N/m
$T$	Temperatura	$^{\circ}C$
$t$	Tempo	s
$TI$	Tensão interfacial	N/m
$TI_1$	Tensão interfacial do primeiro grupo de ensaios	N/m
$TI_2$	Tensão interfacial do segundo grupo de ensaios	N/m
$V$	Volume real da gota	L
$V_B$	Volume programado para a bureta dispensar	L
$W$	Trabalho	J
$X$	Coordenada horizontal da gota	m
$x$	Coordenada espacial	
$x_{Acet}$	Fracção mássica de acetona na água destilada saturada com tolueno	%
$y$	Coordenada espacial	
$Z$	Coordenada vertical da gota	m
$z$	Coordenada espacial	

## Caracteres Gregos

Símbolo	Descrição	Unidades S.I.
$\alpha$	Nível de significância	
$\beta$	Factor forma	
$\gamma$	Tensão interfacial do sistema líquido-líquido	N/m
$\bar{\gamma}$	Tensão interfacial média	N/m
$\gamma_m$	Tensão interfacial média do primeiro e segundo grupos de ensaios	N/m
$\gamma_1$	Tensão interfacial do primeiro grupo de ensaios	N/m
$\gamma_2$	Tensão interfacial do segundo grupo de ensaios	N/m
$\Delta A$	Diferença de área	m <sup>2</sup>
$\Delta P$	Diferença de pressão	Pa
$\Delta P_0$	Diferença de pressão no plano de referência	Pa
$\Delta \rho$	Diferença de massa volúmica	kg/m <sup>3</sup>
$\rho$	Massa volúmica	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{H_2O,S}$	Massa volúmica da água destilada saturada com tolueno	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{Tol,S}$	Massa volúmica do tolueno saturado com água destilada	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Tensão superficial	N/m
$\phi$	Ângulo da tangente ao perfil da gota	°

## 1. Introdução

Neste capítulo introdutório é efectuada a descrição da problemática em análise. Nesse sentido apresentam-se o enquadramento do trabalho, os objectivos a atingir e a organização da presente dissertação.

### 1.1. Enquadramento

A presença de Interfaces observa-se em toda a parte: nos nossos corpos, nos alimentos e bebidas que ingerimos, nas plantas, animais, peixes, insectos e micróbios, nos nossos carros, no solo, na atmosfera e até na fabricação e fábricas de produtos químicos. Ocasionalmente, a presença de uma interface não altera significativamente o comportamento de um sistema, contudo, em muitos casos, ela tem um efeito significativo e pode dominar o comportamento (Barnes, 2005).

Hoje em dia, as interfaces têm aplicação em vários campos industriais. Assim sendo, é de extrema importância o conhecimento das suas propriedades, de modo a ser possível a sua manipulação, para poder responder às exigências do mercado. Como exemplos de áreas de aplicação temos as indústrias farmacêuticas, dos biomateriais, dos compósitos, dos semicondutores, do papel, das tintas, dos adesivos, dos cosméticos, dos têxteis e ligadas à protecção do meio ambiente.

As propriedades da região interfacial são particularmente importantes quando uma das fases é dispersa, sob a forma de várias partículas muito pequenas, em outra fase, devido ao aumento dramático na área interfacial. As duas fases são geralmente referidas como fase dispersa e fase contínua. Exemplos incluem colóides, emulsões, aerossóis, e alguns polímeros naturais e sintéticos. Muitas vezes, as partículas estão abaixo do limite de resolução do microscópio óptico ( $<0,5\ \mu\text{m}$ ), mas acima da variação do tamanho molecular.

Quando se lida com interfaces entre fluidos, o conceito mais importante de todos é, provavelmente, a tensão interfacial. A existência desta propriedade, e os efeitos que surgem como consequência, têm um papel importante no comportamento de sistemas com interfaces (Barnes, 2005).

O Laboratório de Investigação em Modelação e Simulação de Processos Multifásicos (SIPROM), presentemente integrado no Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI), tem vindo a dedicar-se à modelação, ao desenvolvimento de algoritmos e à experimentação de processos de mistura e de separação de duas fases.

A optimização da modelação e simulação de um misturador-decantador, tem sido um dos principais objectivos nos estudos efectuados pelo laboratório de Investigação SIPROM. Para tal, nestes estudos, são utilizadas uma fase orgânica, que corresponde à fase dispersa, e uma fase aquosa, que corresponde à fase continua. Como se tratam de fases imiscíveis é importante o conhecimento da tensão interfacial.

O laboratório de Investigação SIPROM possui um tensiómetro para medição da tensão interfacial, através do método da gota pendente. Este equipamento foi utilizado por Marques (2008), para o estudo da identificação e inibição do crescimento da camada de “crud” desenvolvida na interface água - querosene. Nesse trabalho os ensaios foram realizados injectando manualmente a gota de fase dispersa na fase aquosa. Este procedimento mostrou-se dependente do operador, sendo por isso difícil obter resultados reprodutíveis.

Tendo em consideração estes resultados obtidos, surgiu a necessidade de otimizar um procedimento rigoroso (deste vez utilizando uma bureta automática para realizar o procedimento de injeção da fase dispersa na fase aquosa) para a determinação da tensão interfacial entre duas fases praticamente imiscível, assim como estudar a reprodutibilidade dos resultados.

## **1.2. Objectivos do Trabalho**

O principal objectivo da presente tese é a determinação da tensão interfacial do sistema água – tolueno – acetona, através de um tensiómetro CAM101, da KSV Instruments, preparado para utilizar o método da gota pendente e usando uma injeção automática da fase dispersa na fase aquosa (menos dependente do operador).

Para tal, numa primeira fase, estabeleceu-se como propósito, estudar a reprodutibilidade dos resultados da tensão interfacial obtidos para a interface água – tolueno usando água destilada saturada com tolueno puro e tolueno puro saturado com água destilada, otimizar este procedimento de modo a alcançar uma metodologia rigorosa para este ensaio, e perceber de que forma se modifica a tensão interfacial com a idade da gota e com a temperatura.

Neste método é colocada uma gota da fase dispersa pendente no seio da fase aquosa e as forças exercidas modificam a geometria da gota, dando-nos a indicação da tensão interfacial. Desta forma o volume da gota que é injectado produz resultados diferentes. Assim, tornou-se necessário, antes de realizar qualquer ensaio com vista à obtenção dos objectivos citados, entender de que forma o volume da gota influencia no valor da tensão interfacial.

Numa segunda etapa estudou-se a influência da adição de um soluto, neste caso a acetona, na tensão interfacial entre água e tolueno, líquidos puros e mutuamente saturados.

### **1.3. Plano de Trabalho**

No seguimento deste primeiro capítulo introdutório apresenta-se uma breve revisão bibliográfica destacando-se os principais conceitos relativos à tensão interfacial e à análise estatística indispensável para a obtenção dos objectivos propostos.

No terceiro capítulo efectua-se uma descrição do sistema líquido-líquido utilizado no trabalho, de todos os componentes da instalação laboratorial, dos ensaios preliminares realizados para a optimização do procedimento, do procedimento experimental, do arranque da instalação, assim como de todas as condições operatórias.

No quarto capítulo apresentam-se, em primeiro lugar, os principais resultados obtidos para o estudo da influência do volume da gota no valor da tensão interfacial entre a água destilada e o tolueno puro, mutuamente saturados, seguido de uma análise da repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados. Posteriormente, é feita uma breve comparação do valor da tensão interfacial, à temperatura de 20°C, entre a água destilada e o tolueno, puros e mutuamente saturados, com valores publicados em artigos científicos, para os mesmos sistemas. Depois, realiza-se o estudo da variação da tensão interfacial ao longo do tempo (idade da gota), para o mesmo sistema líquido-líquido, mutuamente saturado e apresentam-se os resultados relativos à variação da temperatura. Por fim, afere-se o comportamento da tensão interfacial quando é adicionada acetona à água destilada. Todos os resultados são acompanhados da respectiva discussão.

No quinto capítulo apresentam-se as principais conclusões tiradas da realização do presente trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros.



## 2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo apresenta-se uma breve revisão bibliográfica dos assuntos mais relevantes para o presente estudo, dividida em duas secções principais.

Na primeira secção, faz-se uma introdução ao tema tensão interfacial, definindo-se os conceitos mais importantes para a compreensão desta propriedade, fazendo referência aos métodos utilizados para a determinação deste parâmetro, dando especial ênfase ao método da gota pendente.

Na segunda secção, efectua-se uma revisão aos principais conceitos relativos à análise estatística necessária para a interpretação e discussão dos resultados, obtidos experimentalmente no estudo da tensão interfacial.

### 2.1. Tensão Interfacial

Como é de conhecimento genérico, pequenas gotas de líquido apresentam uma forma praticamente esférica, mesmo sob a influência da força de gravidade, enquanto, que sob o efeito desta mesma força, gotas maiores possuem um perfil alongado (Thiessen, 1999). Além disso, também existem vários tipos de pequenas partículas sólidas, assim como alguns insectos, que podem flutuar ou até mover-se sobre a superfície da água, mesmo possuindo uma densidade mais elevada. O mesmo não se passa com partículas sólidas de maior volume com tal densidade que, quando colocadas sobre a superfície da água, facilmente, submergem.



Figura 2.1 – Efeitos da tensão interfacial (Dia-a-dia Educação, 2009; Curiofísica, 2009).

Fica assim evidente, a existência de uma força, que actua sobre as partículas em geral, e que se torna mais pronunciada à medida que estas se tornam menores. Um facto complementar bem conhecido é que, como as partículas se tornam menores, a razão da sua área de superfície pelo seu volume aumenta. Por exemplo, a superfície de uma esfera de raio  $R$  é proporcional a  $R^2$ , enquanto seu volume é proporcional ao  $R^3$ , portanto, a razão entre a área de superfície e o volume é proporcional a  $1/R$ , que aumenta fortemente à medida que  $R$  diminui. Deste modo, é razoável inferir que a força que actua sobre pequenas partículas está associada com as suas interfaces (Tropea *et al*, 2007).

O termo interface indica um limite, ou uma linha divisória, de espessura finita entre duas fases imiscíveis ou parcialmente miscíveis (Miller e Neogi, 1985). Considerando que a matéria se pode encontrar no estado gasoso, líquido e sólido e, que quando tipos diferentes de gases são postos em contacto se misturam, pode-se dizer que existem cinco tipos de interfaces (Lyons, 1996; Barnes, 2005):

- |                    |   |                    |
|--------------------|---|--------------------|
| 1. Gás-Líquido     | } | Interfaces fluidas |
| 2. Líquido-Líquido |   |                    |
| 3. Gás-Sólido      | } | Interfaces sólidas |
| 4. Líquido-Sólido  |   |                    |
| 5. Sólido-Sólido   |   |                    |

Se a fase de um dos lados da interface for gasosa, a interface pode também ser designada de superfície.

Geralmente, embora se possa pensar que a espessura de uma interface/superfície é desprezível, na realidade, quando se discutem fenómenos a nível molecular, a espessura da região interfacial é significativa e, definitivamente, não pode ser considerada nula (Barnes, 2005).

Pensando do ponto de vista molecular, a força total exercida sobre uma molécula perto de uma superfície deve ser diferente da que actua numa molécula no seio do líquido, tendo simplesmente em conta as considerações de simetria. Isto é demonstrado esquematicamente na Figura 2.2 (Tropea *et al*, 2007).





Figura 2.2 – Esquema representativo das forças que actuam na superfície e no interior dos líquidos (Tropea *et al*, 2007).

Para fluidos, as interacções moleculares na interface resultam numa tensão mensurável que, se constante, é igual à energia livre de superfície necessária para formar uma unidade de área de interface. Para o caso de um líquido em contacto com ar ou com o seu vapor, a força por unidade de comprimento necessária para criar uma unidade de superfície é normalmente designada como tensão superficial ( $\sigma$ ). A tensão interfacial ( $\gamma$ ) é usada para descrever essa mesma força mas para dois líquidos ou para um líquido e um sólido (Lyons, 1996; Tropea *et al*, 2007; Castellan, 1971).

A tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis é normalmente inferior à tensão superficial do líquido com maior tensão superficial, e superior à do líquido com menor tensão superficial (Lyons, 1996; Salager, 2005).

O conceito de tensão superficial pode ser exemplificado através da Figura 2.3, que mostra um filme de espuma de sabão formado no interior de um quadro de arame, tendo uma das extremidades móvel. Este filme é submetido a uma expansão de área ( $A$ ) pela acção de uma força ( $F$ ), o trabalho ( $W$ ) é escrito como o produto desta força pelo deslocamento ( $dx$ ).

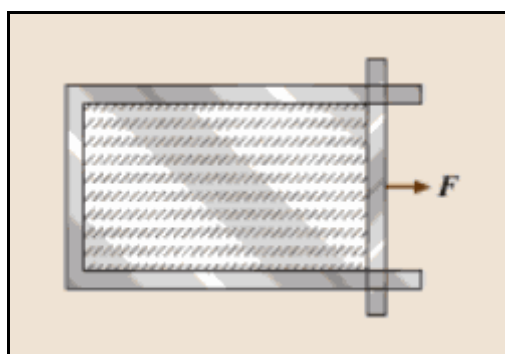


Figura 2.3 – Filme de uma bolha de espuma de sabão esticado através de uma armação de arame com uma parte móvel (Tropea *et al*, 2007).

$$W = Fdx \quad (2.1)$$

Considerando o equilíbrio com a força de oposição ao deslocamento, exercida pela tensão superficial ( $\sigma$ ), que actua por unidade de comprimento, a seguinte relação pode ser escrita:

$$W = \sigma 2Ldx = \gamma dA \quad (2.2)$$

A tensão superficial/interfacial é dimensionalmente expressa em termos de energia por área ( $\text{J/m}^2$ ), o que é equivalente à força por deslocamento ( $\text{N/m}$ ), sendo estas as unidades mais utilizadas (Adamson e Gast, 1997; Tropea, *et al* 2007).

### 2.1.1. Interfaces Curvas e a Equação de Young-Laplace

Os líquidos tendem a adoptar formas que tornam mínima a sua área interfacial, de modo que o número máximo de moléculas fique no interior da fase líquida, envolvidas pelas moléculas vizinhas e interagindo com elas. Por isso, as gotas de líquido tendem a ser esféricas, pois a esfera é a forma que tem a menor área interfacial para um dado volume. Entretanto, é possível que outras forças também estejam presentes competindo contra a tendência do líquido para adquirir esta forma ideal, em particular a gravidade terrestre, que tende em achatar as esferas em poças ou oceanos (Atkins, 2002; Ferreira, 2009).

É, então, conveniente relacionar a tensão interfacial com a variação de energia para as características geométricas destas formas, através de uma relação funcional. A análise da variação do volume numa bolha de sabão de raio  $r$ , apresentada na Figura 2.4, pode levar a esta relação. Na ausência de campos potenciais, tal como o gravitacional, a bolha de sabão é esférica.

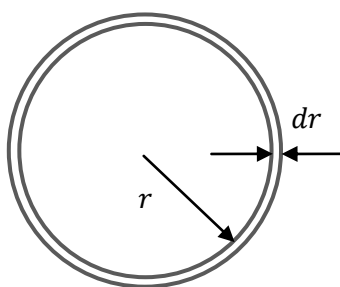


Figura 2.4 – Esquema da variação de volume numa bolha de sabão.

Pela definição de tensão interfacial, a energia livre de superfície total é dada por  $4\pi r^2\gamma$  e, se houver um decréscimo no raio de  $dr$ , a variação na energia livre de interface será  $(8\pi r\gamma)dr$ . Uma vez que a redução de volume diminui a energia interfacial, para evitar o colapso da bolha, esta tendência precisa ser compensada por uma diferença de pressão através do filme,  $\Delta P$ . Desta forma, no equilíbrio, o trabalho relacionado à redução do tamanho da bolha ( $PdV$ ) contrabalança a variação na energia livre de superfície. Assim, no equilíbrio, podemos escrever a seguinte relação:

$$\Delta P(4\pi r^2)dr = 8\pi r\gamma dr \quad (2.3)$$

Simplificando esta equação vem:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.4)$$

Note-se que quanto menor o tamanho da bolha, maior será a pressão no seu interior em comparação com a pressão externa. A equação (2.4) é um caso especial de uma relação matemática mais geral deduzida por Young e Laplace em 1805, reconhecida como o primeiro princípio fundamental da termodinâmica de superfície (Atkins, 2002; Adamson e Gast, 1997).

Para obter a expressão geral de Young e Laplace é necessário descrever a superfície curva através de dois raios de curvatura, que no caso especial de uma esfera (expressão 2.4) são iguais. De modo a deduzir a expressão geral, uma pequena secção de uma superfície curva arbitrária é mostrada na Figura 2.5. Os dois raios de curvatura  $R_1$  e  $R_2$ , são indicados na figura e a secção da superfície é suficientemente pequena, de forma que se pode considerar que os raios  $R_1$  e  $R_2$  são constantes (Adamson e Gast, 1997).

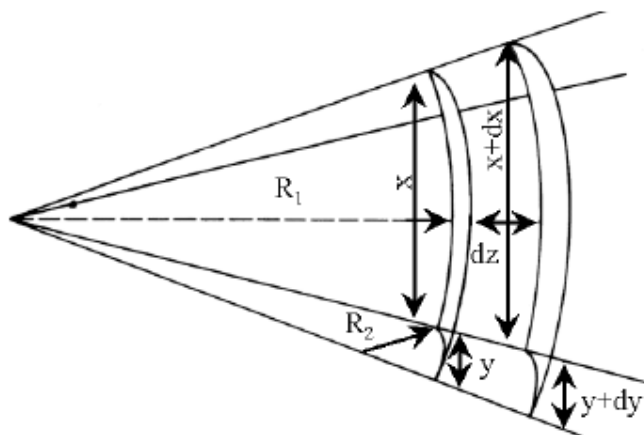


Figura 2.5 - Secção de uma superfície curva arbitrária (Adamson e Gast, 1997).

Quando uma superfície sofre uma pequena deslocação, a variação na área é dada por (desprezando o termo  $dx dy$ ):

$$\Delta A = (x + dx)(y + dy) - xy = xdy + ydx \quad (2.5)$$

O trabalho realizado para formar a quantidade adicional de superfície, como discutido anteriormente, pode ser escrito através da seguinte expressão:

$$W = \gamma (xdy + ydx) \quad (2.6)$$

Como no caso da bolha de sabão, aqui também existe uma diferença de pressão,  $\Delta P$ , através da superfície, que actua na área  $xy$  e ao longo da distância  $dz$ . O trabalho correspondente é representado por:

$$W = \Delta P xy dz \quad (2.7)$$

Da comparação entre triângulos semelhantes tem-se:

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1} \quad \text{ou,} \quad dx = \frac{x dz}{R_1} \quad (2.8)$$

e

$$\frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2} \quad \text{ou,} \quad dy = \frac{y dz}{R_2} \quad (2.9)$$

Para que a superfície esteja em equilíbrio mecânico é necessário que os dois termos de trabalho sejam iguais. Assim, igualando a equação (2.6) à (2.7) e substituindo as expressões de  $dx$  e  $dy$ , representadas nas equações (2.8) e (2.9), nesta igualdade, obtêm-se a seguinte relação:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.10)$$

Esta equação é uma das equações fundamentais nos fenómenos interfaciais e é conhecida como a equação de Young-Laplace (Castellan, 1971, Adamson e Gast, 1997; Hiemenz e Rajagopalan, 1997; Hartland, 2004; Tropea *et al*, 2007).

### 2.1.2. Tensiometria

Ao longo dos tempos, vários foram os métodos desenvolvidos para a determinação da tensão interfacial. Estes métodos são classificados em diferentes grupos, de acordo com o princípio pelo qual se regem (Drelich *et al*, 2002; Ayirala, 2005; Salager e Anton, 2005; Tropea *et al*, 2007).

Drelich *et al* (2002) dividiram os métodos tensiométricos em cinco grupos:

- Grupo I - Métodos de medição directa usando uma microbalança;
- Grupo II - Métodos de medição da pressão capilar;
- Grupo III - Métodos baseados na análise do equilíbrio entre as forças capilares e de gravidade;
- Grupo IV - Métodos baseados na análise da distorção da gota devido à força de gravidade;
- Grupo V - Métodos baseados da distorção forçada da gota.

#### 2.1.2.1. Grupo I

A tensão interfacial é um reflexo do excesso de energia associada às interações intermoleculares na interface entre dois fluidos. Este excesso de energia conduz as interfaces a adoptarem uma geometria que minimize a área interfacial, e pode ser interpretado como uma força física por unidade de comprimento, aplicada no plano da interface. O excesso de energia por unidade de área ( $E/A$ ) é numericamente igual à força por unidade de comprimento ( $F/L$ ), que corresponde à tensão interfacial ( $\gamma$ ).

Para medir directamente a tensão interfacial usando uma microbalança, é necessário colocar um prato, um anel, uma vara ou outra sonda, com forma simples, em contacto com a interface. Se a sonda for completamente molhada por um dos fluidos, este fluido irá aderir à sonda e subir como resultado da força capilar, aumentando a área interfacial e conduzindo a uma força que tende a puxar a sonda em direcção ao plano da interface. Esta força de restauração está directamente relacionada com a tensão interfacial e pode ser medida por uma microbalança. A força ( $F$ ) que actua ao longo da linha de contacto da terceira fase é exactamente igual ao peso do pé de menisco líquido acima do plano da interface. Esta força, medida pela microbalança, é usada para calcular a tensão interfacial.

Os dois métodos mais utilizados, para a medição directa da tensão interfacial usando uma microbalança, são o método da placa de Wilhelmy e o método do anel de du Noüy.

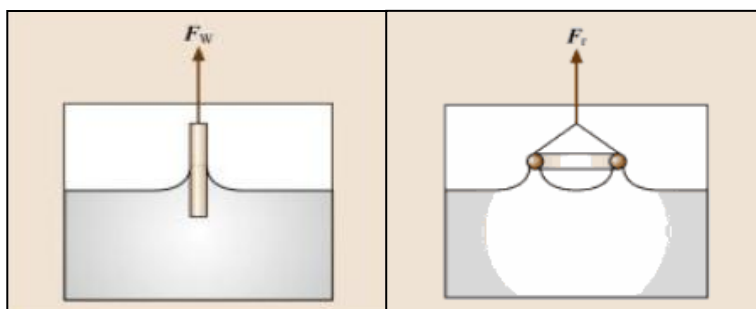


Figura 2.6 – Método da placa de Wilhelmy (à esquerda) e do anel de du Noüy (à direita) (Tropea *et al*, 2007).

A primeira técnica é usada tanto para modo estático como para modo de desprendimento, enquanto a segunda técnica é utilizada somente para modo de desprendimento. Na medição estática, a placa é mantida em contacto com os fluidos durante todo o ciclo de medição da tensão interfacial. Se o aparelho opera no modo de desprendimento, a tensão interfacial é medida através da medição da força necessária para separar o anel ou a placa do contacto com a interface.

#### 2.1.2.2. Grupo II

A tensão interfacial é definida como o trabalho necessário para criar uma unidade de área de interface a temperatura, pressão e potencial químico constante. Por ser sempre positiva para as interfaces entre fases imiscíveis, a tensão interfacial tende a diminuir a área de interface. Essa tendência dá origem a uma diferença de pressão entre os fluidos de ambos os lados de interfaces curvas, sendo a pressão mais elevada no lado côncavo da interface. Esta diferença de pressão resulta em fenómenos como a ascensão capilar, a formação de uma gota, etc. Uma fórmula que descreve a diferença de pressão ( $\Delta P$ ) através da interface curva é conhecida como a equação de Young-Laplace (2.10), deduzida anteriormente.

Quando os raios de curvatura são conhecidos, a diferença de pressão através de uma interface curva pode ser medida de várias formas (como por exemplo, usando um sensor de pressão ou observando uma ascensão capilar) e, em seguida, ser utilizada para calcular  $\gamma$ . O mais comum, e provavelmente um dos métodos mais antigos, neste grupo de técnicas de medição da tensão interfacial, é o método da pressão máxima da bolha.

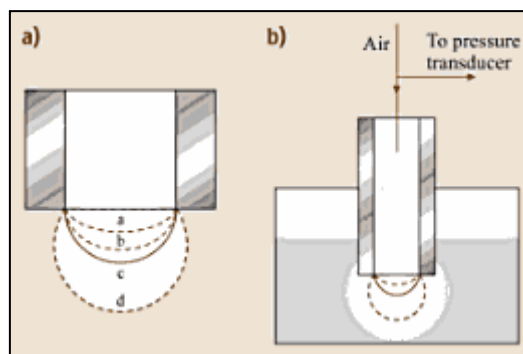


Figura 2.7 – (a, b) Método da pressão máxima da bolha; Fases do crescimento de uma bolha (Tropea *et al*, 2005).

A modificação deste método, com base numa medição contínua da variação da pressão durante o crescimento da bolha, ou gota, é, actualmente, uma técnica básica na análise da tensão interfacial dinâmica.

### 2.1.2.3. Grupo III

Métodos baseados na análise dos efeitos de capilar, excepto a forma de gota ou meniscos, como a ascensão capilar e o volume ou peso da gota, estão entre os mais antigos métodos de medição da tensão superficial.

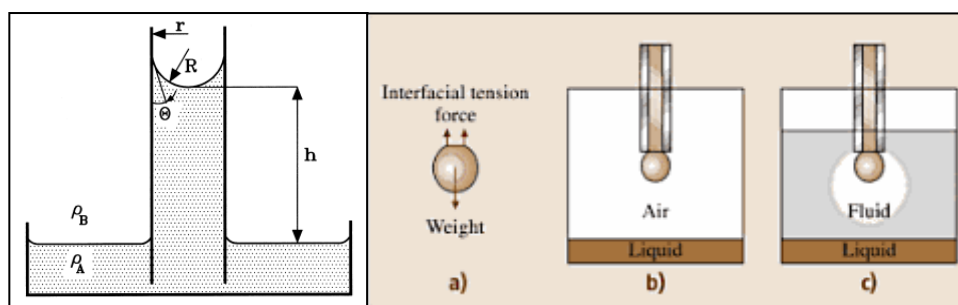


Figura 2.8 – Método da ascensão capilar (à esquerda); (a-c) Método do peso ou volume da gota (à direita); (a) Aproximação ao balanço de forças; (b) Medição da tensão superficial; (c) Medição da tensão interfacial (à direita) (Drelich *et al*, 2002; Tropea *et al*, 2007).

Uma variedade de instrumentos modernos, normalmente, totalmente automatizados e informatizados (grupos I, II e IV), substituíram estes métodos na maioria dos laboratórios. Estas duas técnicas podem ainda ser atraentes para investigadores, que tenham acesso limitado à instrumentação moderna.

#### 2.1.2.4. Grupo IV

A tensão interfacial faz com que as interfaces se comportem como membranas elásticas, que tendem sempre a comprimir os líquidos. Como já foi referido anteriormente, as superfícies têm uma tendência natural a apresentar formas que minimizem a sua área interfacial por unidade de volume, e que portanto, minimizem o excesso de energia da interface. A forma de uma interface num campo gravitacional (Figura 2.9) vai depender da competição entre as forças capilares e gravitacionais.

As técnicas de análise da forma de interfaces curvas é particularmente atraente para os investigadores, porque não requerem instrumentação muito avançada. A configuração experimental apenas exige uma câmara com lente de baixa ampliação, para registar a forma da gota. A tensão interfacial pode ser facilmente calculada a partir das dimensões de uma gota pendente, gota séssil, ou menisco líquido retiradas da imagem fotográfica, e usando soluções numéricas para a resolução das equações características de cada técnica.

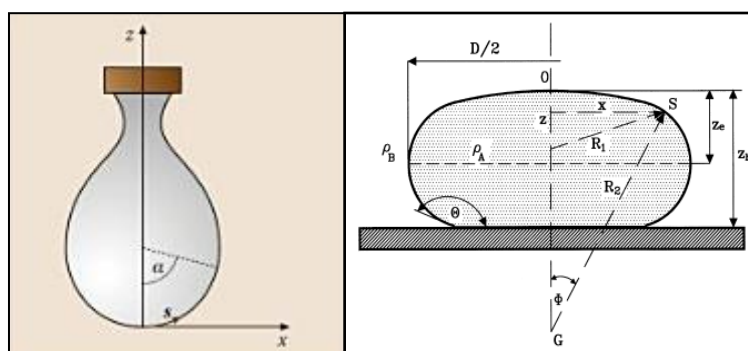


Figura 2.9 – Método da gota pendente (à esquerda); Método da gota séssil (à direita) (Tropea, *et al* 2007; Drelich *et al*, 2002).

Os Instrumentos modernos usam um *software* para a análise de imagens, cujo papel é o de igualar o perfil gota inteira, o que se traduz num melhor ajuste da curva teórica que descreve a forma da gota. Estes avanços melhoraram significativamente a precisão das técnicas e reduziram o tempo de medição, proporcionando também uma oportunidade para a análise do processo de envelhecimento da interface. Um dos *softwares* utilizados para a análise de forma da gota simétrica foi introduzido por Neumann e colaboradores (Drelich *et al*, 2002).



### 2.1.2.5. Grupo V

Os grupos apresentados até então são denominados de métodos clássicos de medição da tensão interfacial. Quando se trata de medir tensões interfaciais ultra-baixas e de partículas extremamente pequenas, estes métodos não são muito precisos.

Este grupo caracteriza-se por ser composto por métodos mais precisos. Para a medição de tensões interfaciais muito baixas (na ordem dos  $10^{-6}$  mN/m), o método mais adequado é o método da gota giratória, enquanto para medir a tensão interfacial de gotas de diâmetro da ordem dos micrómetros, a técnica mais aconselhada é a da micropipeta.

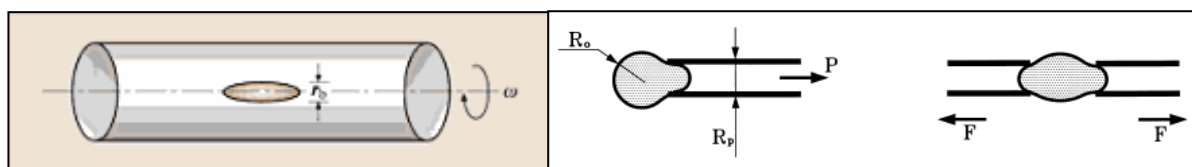


Figura 2.10 – Método da gota giratória (à esquerda); (a, b) Método da micropipeta (à direita); (a) Baseado na diferença de pressão; (b) Baseado na força de deformação (Tropea *et al*, 2007; Drelich *et al*, 2002).

O método da gota giratória baseia-se no facto da aceleração gravitacional ter pouca influência sobre a forma de uma gota de um líquido em suspensão noutro líquido, quando estes se encontram no interior de um tubo horizontal que gira em torno do seu eixo longitudinal. Para velocidades de rotação baixas ( $\omega$ ), a gota de líquido assume uma forma elipsoidal. Enquanto para velocidades suficientemente grandes, a gota adopta a forma de um cilíndrico, e a tensão interfacial pode ser calculada a partir do raio ( $r$ ), da diferença de densidades entre os líquidos no interior do tubo e da velocidade de rotação.

No método da micropipeta, a tensão interfacial pode ser calculada de duas formas. Na primeira técnica (técnica convencional), a gota é capturada na ponta de uma micropipeta de vidro e, em seguida, sugada para o seu interior (Figura 2.10a). A tensão interfacial é calculada a partir da diferença de pressão mínima necessária para sugar a gota. No entanto, esta técnica é limitada quando a gota não adere bem à superfície da micropipeta, pois é necessária uma diferença de pressão elevada. É para evitar esta limitação que surge a segunda técnica, onde se utilizam duas micropipetas, com uma força de separação entre elas para deformar a gota (Figura 2.10b). Nesta técnica, a tensão interfacial é determinada a partir da relação entre a força de separação das pipetas e a deformação da gota.

### 2.1.2.6. Comparação dos Métodos Convencionais

A maioria das técnicas clássicas, grupos I a IV, revistas nesta secção já foram comercializadas. A Tabela 2.1 resume a precisão, a disponibilidade comercial e a adequação destas técnicas aos diversos tipos de sistemas fluidos.

Tabela 2.1 - Comparação dos métodos convencionais para determinar a tensão interfacial.

Grupo	Método	Precisão para sistemas gás-líquido (mN/m)	Adequação a soluções de surfactantes	Adequação a sistemas líquido-líquido	Adequação a líquidos viscosos	Adequação a metais fundidos	Disponibilidade comercial
I	Placa de Wilhelmy	~0,1	Limitada	Boa	Muito boa	Não Recomendada	Sim
I	Anel de du Noüy	~0,1	Limitada	Precisão baixa	Não Recomendada	Não Recomendada	Sim
II	Pressão máxima da bolha	0,1 - 0,3	Muito boa	Muito boa	Não Recomendada	Sim	Sim
III	Ascensão capilar	<< 0,1	Muito boa	Muito boa, mas experimentalmente difícil	Não Recomendada	Não Recomendada	Não
III	Volume da gota	0,1 - 0,2	Limitada	Boa	Não Recomendada	Sim	Sim
IV	Gota pendente	~0,1	Muito boa	Muito boa	Não Recomendada	Sim	Sim
IV	Gota séssil	~0,1	Boa	Muito boa	Muito boa	Sim	Não

O tensiómetro utilizado para a realização do presente trabalho é baseado no método da gota pendente, que para sistemas líquido-líquido apresenta uma adequação muito boa. Na secção seguinte descreve-se detalhadamente este método. Os restantes métodos, citados neste subcapítulo, encontram-se devidamente explicados em Adamson e Gast (1997), Drelich *et al* (2002), Ayirala (2005), Salager e Anton (2005) e Tropea *et al* (2007).

### 2.1.3. Método da Gota Pendente

O método da gota pendente tem sido utilizado por vários investigadores, para avaliar a tensão superficial e interfacial de uma vasta gama de substâncias. Zeppieri *et al* (2001), por exemplo, estudaram a tensão interfacial entre a água e diferentes alcanos, desde o hexano até ao dodecano. Arashir e Demarquette (1999) utilizaram este método para determinar a tensão interfacial entre o polietileno e o poliestireno fundidos. Acevedo *et al* (2005) avaliaram a adsorção de asfaltenos e de outros surfactantes naturais, na interface entre a água e tolueno.

Neste método, a tensão interfacial é obtida a partir da determinação do perfil de uma gota pendente em equilíbrio mecânico, equilíbrio este que é atingido quando as forças de interface igualam a força da gravidade. A gota encontra-se em situação de equilíbrio quando o seu perfil é o mais alongado possível, ou seja, no momento imediatamente anterior a se soltar do capilar (Morais, 2008; Santos *et al*, 2009).

Como já foi referenciado anteriormente, os métodos de análise do perfil da gota são baseados na solução da equação de Young-Laplace (2.10), que descreve a forma de bolhas e gotas simétricas. O perfil da gota é especificado num sistema de coordenadas X, Z de acordo com a Figura 2.11 (Zholob *et al*, 2007).

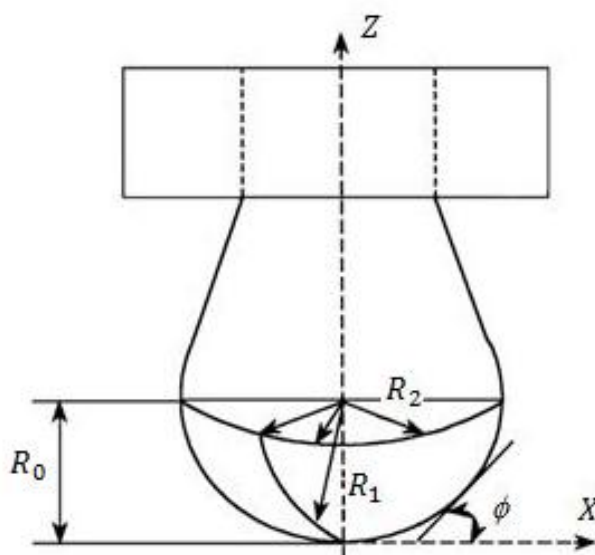


Figura 2.11 - Geometria e notação de símbolos de um perfil da gota pendente (Arashir e Demarquette, 1999).

A curvatura meridional pode ser definida como (Zholob *et al*, 2007):

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d\phi}{dS} \quad (2.11)$$

onde  $\phi$  é o ângulo da tangente ao perfil e  $S$  é o comprimento do arco ao longo do perfil. A curvatura azimutal é dada por:

$$\frac{1}{R_2} = \frac{\sin\phi}{X} \quad (2.12)$$

Na ausência de quaisquer forças externas para além da gravidade, a diferença de pressão entre os fluidos de um lado e do outro da interface,  $\Delta P$ , pode ser expressa como uma função linear do peso da coluna de líquido de altura  $Z$ , sob condições de densidade constante das duas fases, segundo a expressão (2.13) (Hoorfar e Neumann, 2006; Zholob *et al*, 2007):

$$\Delta P = \Delta P_0 + \Delta\rho gZ \quad (2.13)$$

em que  $\Delta P_0$  é a diferença de pressão no plano de referência,  $\Delta\rho$  é a diferença de massa volúmica entre a gota e o meio envolvente e,  $Z$  é a coordenada vertical da gota medida no plano de referência.

Por analogia com a equação (2.4), é possível estabelecer uma relação entre a diferença de pressão no plano de referência e a tensão interfacial:

$$\Delta P_0 = \frac{2\gamma}{R_0} \quad (2.14)$$

O termo  $R_0$  representa o raio da curvatura da gota no ápice, ou seja, em  $Z = 0$ . O número 2 aparece no lado direito da equação devido à simetria axial da interface, uma vez que a curvatura no vértice é constante em todas as direcções e os dois raios de curvatura principais são iguais (Hoorfar e Neumann, 2006; Zholob *et al*, 2007), ou seja,

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_0} \quad (2.15)$$

Substituindo as equações 2.11 a 2.14 na equação geral de Young-Laplace, vem:

$$\frac{2\gamma}{R_0} + \Delta\rho gZ = \gamma \left( \frac{d\phi}{dS} + \frac{\text{sen}\phi}{X} \right) \quad (2.16)$$

Dividindo ambos os membros da equação 2.10 por  $\gamma/R_0$ , tem-se:

$$2 + \frac{\Delta\rho g R_0}{\gamma} Z = R_0 \left( \frac{d\phi}{dS} + \frac{\text{sen}\phi}{X} \right) \quad (2.17)$$

Se se dividir as variáveis  $Z$ ,  $S$  e  $X$  por  $R_0$ , obtêm-se as novas variáveis adimensionais:  $z$ ,  $s$  e  $x$ . Substituindo as variáveis da equação 2.17 pelas adimensionais, e rearranjando-a, obtém-se como ponto de partida, para um algoritmo de cálculo, a próxima expressão:

$$\frac{d\phi}{ds} = 2 + \beta z - \frac{\text{sen}\phi}{x} \quad (2.18)$$

Em que  $\beta$  é um número adimensional, denominado de factor forma (ou número de Bond), e é dado por:

$$\beta = \frac{\Delta\rho g R_0^2}{\gamma} \quad (2.19)$$

Este factor especifica a forma da gota, enquanto o raio no ápice apenas serve como um factor de escala (Zholob *et al*, 2007). Para valores de  $\beta$  próximos de zero, a tensão interfacial tem muito mais influência na gota do que a força da gravidade e, a forma da gota é aproximadamente esférica. Enquanto para valores de  $\beta$  maiores o perfil da gota começa a deformar-se (Thiessen, 1999).

Adicionalmente, ao exposto até agora, sabe-se que qualquer curva é regida pelas seguintes equações:

$$\frac{dx}{ds} = \cos\phi \quad (2.20)$$

$$\frac{dz}{ds} = \text{sen}\phi \quad (2.21)$$

O perfil completo de uma interface curva é obtido pela integração simultânea das equações (2.18), (2.20) e (2.21). Este sistema de equações não tem solução analítica directa, portanto, torna-se então necessário recorrer a métodos numéricos para a sua resolução, cujas condições iniciais são apresentadas de seguida (Zholob *et al*, 2007):

$$x(0) = 0; \quad z(0) = 0; \quad \phi(0) = 0 \quad (2.22)$$

Além disso, em  $s = 0$  (Hoorfar e Neumann, 2006):

$$\frac{d\phi}{ds} = R_0 \quad (2.23)$$

A determinação da tensão interfacial, efectuada pelo tensiómetro utilizado no presente trabalho, realiza-se a partir da análise do perfil de uma gota pendente. O tensiómetro possui uma câmara que filma continuamente a imagem da gota e que está ligada a um computador. O computador contém um programa que procede à aquisição da imagem da gota, por meio de gravação, em intervalos de tempo escolhidos pelo operador. Para cada imagem guardada, o *software* extrai o perfil da gota, resultante da experiência, através de algoritmos específicos de detecção do contorno da gota, e depois ajusta ao perfil teórico da gota definido pelo sistema de equações (2.18), (2.20) e (2.21), de modo a extrair as coordenadas, tomando o factor forma e o raio da curvatura no ápice como parâmetros ajustáveis.

O manual do equipamento não faz referência quanto ao método numérico utilizado para a resolução do sistema de equações diferenciais, mas é comum optar-se pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem, uma vez que é um método de utilização relativamente simples e consegue uma boa aproximação à solução do problema (Song e Springer, 1996; Río e Neumann, 1997).

A função erro necessária para o procedimento de ajuste é definida pelo desvio entre o perfil das curvas teórica e experimental. Definida a função erro, um procedimento de optimização encontra a melhor correspondência entre os perfis experimentais e teóricos, minimizando a função erro. Para o efeito é utilizado um método de optimização, que pode ser, por exemplo, o método de Levenberg-Marquardt (Zholob *et al*, 2007). A melhor consonância entre os perfis teóricos e experimentais corresponde ao valor correcto da tensão interfacial.

## 2.2. Análise Estatística

Ao longo dos últimos anos, a análise estatística tem vindo a ser inserida nas nos cursos de Licenciatura e Mestrado tão, aparentemente, dispares como Engenharia, Economia, Gestão, Ciências Agrárias, Enfermagem, Matemática, Sociologia e Psicologia. O elemento comum a todos estes cursos é, naturalmente, a análise fundamentada e crítica de dados, nos quais o conhecimento técnico-científico se escora.

Na presente dissertação, a análise estatística é efectuada com o auxílio do Excel e do *software* de manipulação, análise e apresentação de resultados de análise de dados, *Statistical Package for the Social Sciences* (SPSS), versão 17.0. Apesar do SPSS ter sido concebido, no início da década de 80 do século XX, para um público-alvo das ciências sociais, actualmente é utilizado em todas as áreas do conhecimento: das ciências exactas às ciências de engenharia e econometria, rivalizando com outros excelentes programas de análise estatística que, tradicionalmente, dominavam estas áreas (Maroco, 2007).

A análise estatística tem por finalidade prover métodos e técnicas para lidar com tudo o que estiver relacionado, por pouco que seja, com a recolha e organização de dados, a inferência, o processamento, a análise e a disseminação de informação, assim como a planificação detalhada que precede todas estas actividades.

A palavra “estatística” pode ser utilizada de várias formas. Pode ser usada, por exemplo, para denotar a simples tabulação de dados numéricos, ou mesmo, a totalidade dos métodos que são empregues na recolha, no processamento e na análise de dados, sendo estes numéricos ou não. Pode também ser utilizada para denotar uma medida ou fórmula específica, tal como uma média, um intervalo de valores, uma taxa de crescimento (como por exemplo um indicador económico), ou ainda uma medida da correlação entre variáveis (Freund, 2004; Morais, 2005).

Neste contexto, a análise estatística pode ser classificada em duas partes: estatística descritiva e inferência estatística. A estatística descritiva consiste na recolha, apresentação, organização, descrição, análise e interpretação de dados, enquanto a inferência estatística permite a generalização, a uma população, de informações obtidas a partir de uma amostra representativa e a tomada de decisão (Silva, 2009; Morais, 2005).

### 2.2.1. Estatística Descritiva

A estatística descritiva pode ser considerada como um conjunto de técnicas analíticas utilizada para resumir o conjunto dos dados recolhidos numa dada investigação, que são organizados, geralmente, através de números, tabelas e gráficos. Pretende proporcionar relatórios que apresentem informações sobre a tendência central e a dispersão dos dados (Morais, 2005).

#### 2.2.1.1. Medidas de Localização ou Tendência Central

As medidas de tendência central procuram caracterizar o valor da variável em estudo que ocorre com mais frequência, enquanto as medidas de localização permitem caracterizar conjuntos de dados dividindo-os em partes iguais (Maroco, 2007; Cunha *et al*, 2007).

No presente trabalho são utilizados percentis como medidas de localização (não central), e como medidas de tendência central a média e a mediana, cujas fórmulas de cálculo são as seguintes (Maroco, 2007; Cunha *et al*, 2007):

- Média ( $\bar{X}$ ): 
$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (2.24)$$

em que  $n$  é a dimensão da amostra, ou seja, o número de observações na amostra, e  $X_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) representa cada um dos valores da variável  $X$  na amostra de dimensão  $n$ .

- Mediana ( $\tilde{X}$ ): 
$$\tilde{X} = \begin{cases} \frac{X_{(\frac{n}{2})} + X_{(\frac{n+2}{2})}}{2} & , \text{ se } n \text{ par} \\ X_{(\frac{n+1}{2})} & , \text{ se } n \text{ ímpar} \end{cases} \quad (2.25)$$

A mediana define-se como sendo o valor de  $X_i$  tal que, depois de ordenados por ordem crescente todas as observações da variável  $X$ , 50% das observações sejam superiores ou iguais à mediana e 50% sejam inferiores ou iguais à mediana. Na equação (2.25) apresenta-se a forma de determinar a mediana para um conjunto de dados.



$$- \text{ Percentil } (P_k): \quad P_k = \begin{cases} X_{\text{int}(k+1)} & , \text{ se } k = \frac{np}{4} \text{ não é inteiro} \\ \frac{X_{(k)} + X_{(k+1)}}{2} & , \text{ se } k = \frac{np}{4} \text{ é inteiro} \end{cases} \quad (2.26)$$

Os Percentis dividem a amostra ordenada por ordem crescente em múltiplos de ordem 100%. O percentil de ordem  $p$  é calculado a partir da equação (2.26), onde  $\text{int}(k + 1)$  representa a parte inteira de  $k + 1$ . Neste trabalho será calculado o  $P_{25}$  também conhecido por primeiro quartil ( $Q_1$ ), o  $P_{50}$  também designado por segundo quartil ( $Q_2$ ) ou mediana e o  $P_{75}$  também denominado de terceiro quartil ( $Q_3$ ).

### 2.2.1.2. Medidas de Dispersão

Apesar das medidas de localização serem necessárias para a caracterização de um conjunto de observações não são suficientes. Além das medidas de localização, é também necessário recorrer a medidas que indiquem se as observações estão agrupadas à volta das medidas de tendência central (em particular da média), ou se pelo contrário, as observações se encontram muito dispersas.

Para a caracterização dos resultados obtidos na presente dissertação, são usadas como medidas de dispersão o desvio-padrão e o coeficiente de variação. Estas medidas calculam-se através das seguintes equações (Maroco, 2007; Cunha *et al*, 2007):

$$- \text{ Desvio-padrão } (s): \quad s = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \quad (2.27)$$

Esta estatística é uma medida relativa da dispersão dos valores em relação à média, apenas para a amostra em causa. A comparação da dispersão entre amostras é dificultada pela amplitude da variável sob estudo.

$$- \text{ Coeficiente de variação } (cv): \quad cv = \frac{s}{\bar{X}} \times 100\% \quad (2.28)$$

Além de ser uma medida de dispersão relativa, o coeficiente de variação também fornece informação acerca de repetibilidade dos resultados, na medida em que quanto menor é o  $cv$  maior é a repetibilidade (Souza, 2007). No trabalho de Oliveira (2007) o coeficiente de variação é ainda utilizado para testar a homogeneidade usando, como valor limite, os 25%.

### 2.2.1.3. Representação gráfica de Resultados

A representação gráfica de resultados tem como objectivo principal a visualização de características da variável em estudo na amostra, ou seja de estatísticas amostrais, de forma simples e de fácil aquisição mental. Uma das figuras mais utilizadas para descrever graficamente a variável sob estudo é o diagrama de extremos e quartis ou caixa-de-bigodes (ver Figura 2.12), uma vez que é de fácil construção e evidencia uma grande quantidade de informação sobre a distribuição dos dados. Existem algumas variações quanto à quantidade de estatísticas representadas neste tipo de gráficos, mas de uma forma geral todos incluem a mediana, o 1º e o 3º quartil, os valores máximos e mínimos e eventuais *outliers*.

O diagrama poderá ser construído na forma vertical ou horizontal. A identificação dos *outliers*, ou seja, dos valores que diferem significativamente do conjunto, é feita com recurso a um critério de distância. São determinadas distâncias, com referência ao primeiro e terceiro quartil, permitindo o cálculo das chamadas barreiras internas (superior e inferior) e externas (superior e inferior). Este critério possibilita a identificação e classificação de valores que diferem muito do restante conjunto de dados (Maroco, 2007; Cunha *et al*, 2007).

⇒ Uma observação  $X_i$ , é um *outlier* severo se:

$$X_i < Q_1 - 3(Q_3 - Q_1) \quad \text{ou} \quad X_i > Q_3 + 3(Q_3 - Q_1)$$

⇒ Uma observação  $X_i$ , é um *outlier* moderado se:

$$Q_1 - 3(Q_3 - Q_1) < X_i < Q_1 - 1,5(Q_3 - Q_1)$$

ou

$$Q_3 + 1,5(Q_3 - Q_1) < X_i < Q_3 + 3(Q_3 - Q_1)$$

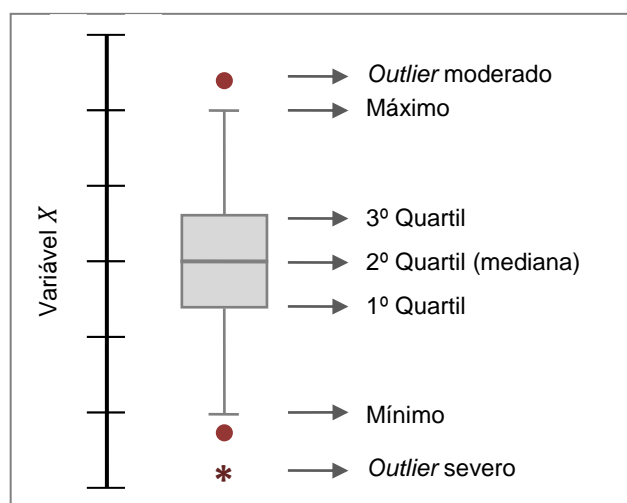


Figura 2.12 – Diagrama de extremos e quartis.

Outra representação gráfica particularmente útil é o histograma de frequências. Neste tipo de representação gráfica, as observações da variável contínua em estudo são organizadas em classes, de amplitudes variáveis ou fixas, no eixo das abcissas e a frequência, relativa ou absoluta, de cada uma dessas classes da amostra, isto é o número de observações em cada classe, é representada no eixo das ordenadas.

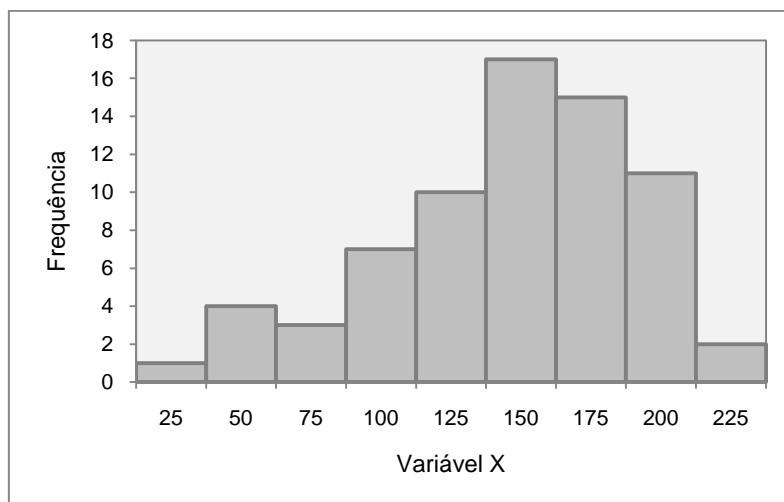


Figura 2.13 – Representação de um histograma.

Além das duas representações gráficas acima descritas, neste trabalho também se utiliza o gráfico de dispersão (ver Figura 2.14). Este tipo de gráfico é útil para ilustrar a relação, casuística ou de mera associação, entre duas variáveis. Nesta representação as observações de cada uma das variáveis são apresentadas como pares ordenados  $(X_i, Y_i)$ .

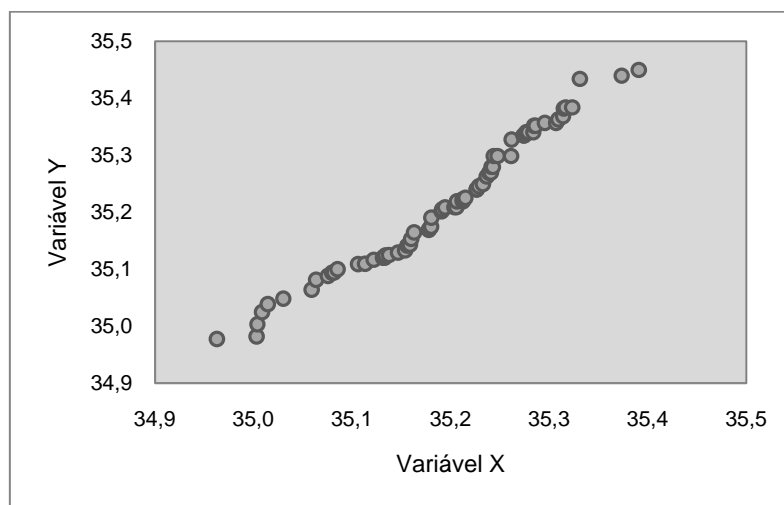


Figura 2.14 – Representação de um diagrama de dispersão.

### 2.2.2. Inferência Estatística

Após a constituição das amostras e a sua caracterização, por recurso à estatística descritiva, o procedimento seguinte e final, em análise estatística, consiste em inferir acerca dos valores dos parâmetros da população teórica de onde foram obtidas as amostras e ou de validar hipóteses, nas quais se fundamentam as teorias, acerca desses parâmetros. Este processo designa-se por inferência estatística e, basicamente, subdivide-se em duas áreas: (1) a teoria da estimação, cujo objectivo é estimar o valor dos parâmetros da população teórica a partir das estimativas amostrais, e, (2) a teoria da decisão cujo propósito é fundamentar decisões por recurso a testes de hipóteses relativos aos parâmetros da população, apoiados numa medida concreta do grau de “(in)certeza” referente à decisão tomada (Maroco, 2007).

Ao extrair várias amostras de uma população é altamente improvável que elas tenham exactamente a mesma média amostral, ou seja, existiriam tantas estimativas para a média populacional quantas as amostras recolhidas. É certo, que o verdadeiro valor da média populacional é único e que a estimativa pontual pode ou não ser coincidente com o parâmetro populacional, por isso é comum utilizar uma estimação por intervalos. Pode fazer-se uma estimativa associando um determinado grau de confiança ao estimador pontual, uma vez conhecida a distribuição amostral. Define-se assim, um conjunto de intervalos de valores, ou intervalos de confiança, que, com um determinado nível de significância ( $\alpha$ ) conterá o verdadeiro valor do parâmetro da população em  $(1 - \alpha) \times 100\%$  dos intervalos.

O nível de significância usado no decorrer na análise estatística realizada neste trabalho é igual a 0,05. Este valor, usado frequentemente, surge por sugestão de Sir Ronald Fisher, autor de várias metodologias estatísticas, que proferiu que se um determinado resultado ocorresse mais do que uma vez em vinte tentativas ao acaso, então dever-se-ia considerar o resultado em causa como sendo real e não uma mera coincidência (Maroco, 2007).

#### 2.2.2.1. Incerteza de Medição

Na presente dissertação, a incerteza ( $\Delta X$ ) associada à medição dos parâmetros em estudo representa a semi-amplitude do intervalo de confiança. Como tal, depende da média e desvio-padrão amostral, do nível de significância e do número de medições, e é dada pela seguinte expressão (Silva, 2001):

$$\Delta X = \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (2.29)$$

onde  $t$  é o valor de  $t$  de *Student* para  $n$  medições com um nível de significância  $\alpha$ , e pode ser consultado na Tabela A.1, do Anexo A.

Quanto maior for o número de medições, menor será o valor de  $t$ , e portanto mais estreito será o intervalo de confiança para um mesmo grau de confiança  $((1 - \alpha) \times 100\%)$ . Note-se que quando  $n$  tende para infinito, a distribuição dos valores experimentais tende para uma distribuição Gaussiana pelo que  $t$  tende para os valores teóricos desta distribuição.

Para o valor  $X$  de uma grandeza de medição directa para a qual foi obtido um conjunto de  $n$  medições, como resultado final escreve-se:

$$X = \bar{X} \pm \Delta X \quad (2.30)$$

Neste valor final, tanto a média das medições como o desvio padrão são calculados desprezando os valores considerados *outliers*. Anteriormente, foi apontado para identificar *outliers* um método baseado numa distância interquartis, todavia esta não é a única metodologia utilizada para a identificação de *outliers*. Existem vários métodos para este fim, entre eles tem-se o critério de Peirce (Peirce, 1852; Ross, 2003), o método de Dixon (Dean e Dixon, 1951; Bolton 1996), o teste de Grubbs (Grubbs, 1969; Boddy e Smith, 2009), o critério de Chauvenet (Silva, 2001; Coleman e Steele, 2009).

Cada um destes métodos tem critérios de utilização diferentes para identificar os *outliers*. Face à variedade dos resultados obtidos e à exigência e flexibilidade dos vários métodos optou-se pelo critério de Chauvenet e pelo método utilizado no diagrama de extremos e quartis, para identificar os valores a ser rejeitados. De seguida, faz-se uma descrição sucinta do critério de Chauvenet.

#### 2.2.2.2. Critério de Chauvenet

Por vezes, uma determinada medida de uma série de medidas parece desviar-se significativamente das restantes. Neste caso, tem que se decidir se esta observação é resultado de um erro grosseiro cometido e deve, portanto, ser rejeitada. Caso seja possível, deve-se repetir o ensaio para confirmar o resultado duvidoso. No caso de não ser possível, deve-se aplicar um método que auxilie a decisão sobre a rejeição ou não de um determinado ponto experimental. O critério de Chauvenet é um dos mais simples e mais utilizados para esse fim (Silva, 2001; Coleman e Steele, 2009).

De acordo com o critério de Chauvenet, se uma sequência de  $n$  medições que estatisticamente seguem o comportamento comum da distribuição normal, ou Gaussiana, apresenta resultados cujas probabilidades são inferiores a  $1/(2n)$ , então esses resultados podem ser rejeitados. Isto significa que os resultados considerados válidos se encontram dentro de uma faixa cuja probabilidade é  $[1 - 1/(2n)]$ .

Para eliminar *outliers*, tendo uma amostra de  $n$  medições e seguindo o critério de Chauvenet, o procedimento é o seguinte:

- a) Determina-se a média e o desvio padrão amostrais, segundo as equações (2.24) e (2.27);
- b) Calcula-se o desvio entre cada medida e a média dividindo-se o resultado pelo desvio-padrão:

$$\frac{d_i}{s} = \frac{X_i - \bar{X}}{s} \quad (2.31)$$

- c) Com o número de resultados  $n$ , retira-se da Tabela A.2, do Anexo A, o valor de  $d_{m\acute{a}x}/s$  e compara-se com o valor de  $d_i/s$ , se este último for maior rejeita-se o ponto e recalcula-se a média e o desvio-padrão.

O critério de Chauvenet não pode ser aplicado novamente aos dados restantes (Silva, 2001; Coleman e Steele, 2009). Antes de utilizar este método é necessário testar a normalidade da amostra, a partir dos métodos que serão descritos posteriormente no subcapítulo 2.2.2.4.

### 2.2.2.3. Testes de Hipóteses

Em inferência estatística, além de se estimar intervalos de confiança, também é comum recorrer a testes de hipóteses de forma a inferir sobre um determinado parâmetro da população associando a este processo um determinado nível de significância. Os testes de hipóteses têm como objectivo refutar, ou não, uma determinada hipótese acerca de um ou mais parâmetros da população a partir de uma ou mais estimativas obtidas nas amostras (Maroco, 2007).

Na maioria dos testes de hipóteses, a hipótese nula, designada de  $H_0$ , é uma afirmação (a que pretendemos rejeitar) de que um parâmetro populacional tem um valor especificado e a hipótese alternativa, representada por  $H_1$ , é uma das seguintes afirmações (Spiegel, 2000; Maroco, 2007):

- a. O parâmetro é maior do que o valor estabelecido (teste unilateral à direita);
- b. O parâmetro é menor do que o valor estabelecido (teste unilateral à esquerda);

ou

- c. O parâmetro é diferente do valor estabelecido (teste bilateral).

Nos casos a) e b),  $H_1$  tem uma única direcção com relação ao parâmetro e, no caso c),  $H_1$  é bidireccional. Um teste de hipóteses desenrola-se em três passos. Em primeiro lugar formulam-se as hipóteses a testar, depois calcula-se a estatística do teste (E.T.) e, por fim decide-se, o que consiste em rejeitar  $H_0$  se E.T. estiver fora do intervalo definido pelos valores críticos da distribuição amostral da estatística de teste. Após o teste ser realizado e a estatística do teste ser calculada, o *p-value*, ou probabilidade de significância, do teste é a probabilidade de que um valor de E.T. ocorreria na(s) direcção(ões) de  $H_1$  tendo como valor extremo aquele que de facto ocorreu, se  $H_0$  fosse verdadeira. Por outras palavras, *p-value* é o menor valor de  $\alpha$  a partir do qual se rejeita  $H_0$ .

Valores de *p-values* pequenos fornecem evidência para rejeitar  $H_0$  em favor de  $H_1$ , e *p-values* grandes fornecem evidência para não rejeitar  $H_0$  em favor de  $H_1$ . Para cada teste de hipóteses, os programas estatísticos calculam um valor de *p-value* a partir do qual é “seguro” rejeitar  $H_0$ . R. Fisher propôs, no início do século XX, a interpretação de que o *p-value* é um índice da evidência indutiva contra a hipótese nula. Quanto menor o *p-value* mais forte é a evidência contra a hipótese nula de ausência de efeito experimental ou relação. Segundo Fisher, se o *p-value* for menor que o nível de significância então a evidência contra a hipótese em teste ( $H_0$ ) é significativa. Esta regra não deve, porém, ser utilizada de forma absoluta, ficando ao critério do investigador e do tipo de experiência a interpretação de *p-values* significativos.

De acordo com Neyman e Pearson, a rejeição ou não de  $H_0$  tem sempre associada um determinado erro. Se se rejeitar uma hipótese quando esta é verdadeira, diz-se que foi cometido um erro do tipo I e a probabilidade deste tipo de erro é representada, também, pelo nível de significância ( $\alpha$ ). Se, por outro lado, se aceitar uma hipótese quando esta deveria ser rejeitada, diz-se que foi cometido um erro do tipo II e a probabilidade deste tipo de erro é representada por  $\beta$ . A probabilidade de rejeitar  $H_0$  se  $H_0$  é falsa é dada por  $1 - \beta$  e designa-se por potência do teste, que traduz assim a probabilidade de se rejeitar correctamente  $H_0$  (Spiegel, 2000; Maroco, 2007).

Os testes de hipóteses podem ser utilizados para testar se, por hipótese, a média populacional é igual a um determinado valor, ou se a média de uma população é igual, maior ou menor, que a média de outra população, se a variância de várias populações são iguais, etc. Sendo que, em análise estatística, a comparação de parâmetros populacionais (média, variância, mediana, etc.) a partir de amostras aleatórias é uma das necessidades mais frequentes (Maroco, 2007). Existem, basicamente, duas metodologias para efectuar este tipo de testes: os teste paramétricos, em que é fundamental o conhecimento da distribuição amostral; e os teste não-paramétricos, em que não é necessário o conhecimento da distribuição amostral, o que não implica, porém, que não possuam outras condições de utilização, e devem ser aplicados como alternativa aos testes paramétricos. Os testes paramétricos devem ser utilizados em detrimento dos testes não-paramétricos, porque de um modo geral a potência dos testes paramétricos é superior à dos não-paramétricos, ou seja, a probabilidade de rejeitar, correctamente,  $H_0$  é maior num teste paramétrico do que num teste não-paramétrico. Deste modo, apenas se deve utilizar os testes não-paramétricos quando não é possível validar as condições de aplicação dos testes paramétricos (Maroco, 2007).

#### **2.2.2.4. Condições de Aplicação dos Teste Paramétricos**

Os testes paramétricos utilizados na presente dissertação exigem a verificação simultânea das condições seguintes: (1) que a variável dependente possua distribuição normal, e que (2) as variâncias populacionais sejam homogêneas caso se esteja a comparar uma ou mais populações. De modo a testar a normalidade das amostras utilizam-se o teste de Kolmogorov-Smirnov, para amostras grandes ( $n > 30$ ) e o teste de Shapiro-Wilk para amostras pequenas, enquanto para testar a homogeneidade de variâncias ( $\sigma$ ) aplica-se o teste de Levene.

O teste de Kolmogorov-Smirnov (K-S) é usado para decidir se a distribuição da variável sob estudo ( $F(X)$ ) numa determinada amostra provém de uma população com uma distribuição específica  $F_0(X)$ . Neste caso, porém, apenas se pretende testar se a distribuição da variável é ou não normal com parâmetros  $\mu$  e  $\sigma$  quaisquer que eles sejam. O teste de Shapiro-Wilk (S-W) apenas testa se a variável sob estudo na amostra aleatória possui ou não distribuição normal. O teste de Levene (L) é um dos mais potentes quando se pretende verificar a igualdade entre variâncias populacionais, além disso, é um teste particularmente robusto a desvios da normalidade. A Tabela 2.2 mostra as hipóteses nula e alternativa, assim como a estatística de teste para cada um destes testes.



Tabela 2.2 – Testes de verificação das condições de aplicação dos testes paramétricos.

Teste	$H_0$	$H_1$	Estatística do Teste
<b>K-S</b>	$X \sim N(\mu, \sigma)$	$X \not\sim N(\mu, \sigma)$	$D = \max\{\max( F(x_i) - F_0(x_i) ); \max( F(x_{i-1}) - F_0(x_i) )\} \quad (2.32)$ <p>em que <math>F_0(X) \sim N(\mu, \sigma)</math>. Para calcular a estatística de teste ordenam-se as observações da variável <math>X</math> por ordem crescente, calculando em seguida a frequência acumulada de cada observação. Para determinar a estatística de teste é preciso calcular a diferença entre frequência acumulada de cada uma das observações e a frequência acumulada que essa observação teria se a sua distribuição de probabilidade fosse normal, bem como a mesma diferença relativamente à observação anterior (Maroco, 2007; Prestman, 1998).</p>
<b>S-W</b>			$W = \frac{(\sum_{i=1}^n a_i X_i)^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (2.33)$ <p>onde <math>X_i</math> são os valores da variável <math>X</math> ordenadas por ordem crescente, <math>\bar{X}</math> é a média e <math>a_i</math> são constantes geradas a partir da média, variância e covariância de <math>n</math> ordens com a distribuição normal <math>N(0, 1)</math> (Maroco, 2007). Os valores necessários para o cálculo da estatística estão tabelados em Shapiro e Wilk (1965).</p>
<b>L</b>	$\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2$	$\exists i, j: \sigma_i^2 \neq \sigma_j^2$ ( $i \neq j; i, j = 1, \dots, k$ )	$W = \frac{(N - k)}{(k - 1)} \cdot \frac{\sum_{i=1}^k n_i (\bar{Z}_i - \bar{Z})^2}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (Z_{ij} - \bar{Z}_i)^2} \quad (2.34)$ <p>em que <math>n_i</math> é a dimensão de cada uma das <math>k</math> amostras (<math>i = 1, \dots, k</math>) e <math>N</math> é a dimensão da amostra global (<math>N = n_1 + \dots + n_k</math>). A variável <math>Z</math> pode definir-se como <math>Z_{ij} =  X_{ij} - \bar{X}_i </math> (<math>i = 1, \dots, k</math>, e <math>j = 1, \dots, n_i</math>) em que <math>X_{ij}</math> é a observação <math>j</math> da amostra <math>i</math> e <math>\bar{X}_i</math> é a média da amostra <math>i</math>. Esta forma de calcular <math>Z</math> é válida para amostras que seguem distribuição normal. Se não for esse o caso, deve-se substituir <math>\bar{X}_i</math> por <math>\tilde{X}_i</math> (mediana da amostra <math>i</math>). Por fim, <math>\bar{Z}_i</math> é a média de <math>Z_{ij}</math> na amostra <math>i</math> e <math>\bar{Z}</math> é a média de <math>Z_{ij}</math> na amostra global (Maroco, 2007; Levene, 1960).</p>

### 2.2.2.5. Testes de Comparação entre Populações

Como já foi referido anteriormente os testes de comparação entre populações podem ser divididos em paramétricos e não-paramétricos, e além disso, podem ser efectuados a partir de amostras independentes ou emparelhadas.

Na presente dissertação serão aplicados: (1) o teste, paramétrico, *t-Student* (t-S) para comparação de duas médias populacionais, a partir de duas amostras aleatórias independentes, sendo que este teste pode ser aplicado para variâncias homogêneas ou não; (2) o teste, não-paramétrico, de Kruskal-Wallis (K-W), para testar se duas ou mais amostras independentes provêm de uma mesma população ou de populações diferentes ou se, de igual modo, as amostras provêm de populações com a mesma distribuição, ou seja, se as medianas populacionais são iguais; (3) o teste, não-paramétrico, de Friedman (F), para comparar populações a partir de duas ou mais amostras emparelhadas, por outras palavras, este teste verifica a igualdade entre as medianas de duas ou mais amostras emparelhadas. A Tabela 2.3 apresenta as hipóteses nula e alternativa, bem como a estatística de teste para cada um dos testes mencionados.

Tabela 2.3 – Testes de comparação entre populações.

Teste	$H_0$	$H_1$	Estatística do Teste
t-S	$\mu_A = \mu_B$	$\mu_A \neq \mu_B$	$T = \frac{(\bar{X}_A - \bar{X}_B) - (\mu_A - \mu_B)}{\hat{S} \sqrt{\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B}}} \quad (2.35)$ <p>Para variâncias populacionais homogêneas, em que <math>\hat{S}</math> é o desvio-padrão conjunto e é dado por:</p> $\hat{S} = \sqrt{\frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}} \quad (2.36)$

<b>t-S</b>	$\mu_A = \mu_B$	$\mu_A \neq \mu_B$	$T = \frac{(\bar{X}_A - \bar{X}_B) - (\mu_A - \mu_B)}{\sqrt{\frac{s_A^2}{n_A} + \frac{s_B^2}{n_B}}} \quad (2.37)$ <p>Para variâncias populacionais não homogêneas (Maroco, 2007).</p>
<b>K-W</b>	$F(X_1) = F(X_2) = \dots = F(X_k)$ ou $\theta_1 = \theta_2 = \dots = \theta_k$	$\exists i, j: F(X_i) \neq F(X_j)$ $(i \neq j; i, j = 1, \dots, k)$ ou $\exists i, j: \theta_i \neq \theta_j$ $(i \neq j = 1, \dots, k)$	$H = \frac{\frac{12}{N(N+1)} \sum_{j=1}^k \frac{R_j^2}{n_j} - 3(N+1)}{1 - \frac{\sum_{i=1}^g (t_i^3 - t_i)}{N^3 - N}} \quad (2.38)$ <p>onde <math>N</math> é a dimensão da amostra global (<math>N = n_1 + \dots + n_k</math>) e <math>R_j = \sum_{i=1}^{n_j} r_{ij}</math> representa a soma das ordens de cada uma das <math>j</math> (<math>j = 1, \dots, k</math>) amostras. O termo em denominador é uma correcção necessária caso existam mais de dois grupos de empates. Nesta expressão, <math>g</math> representa o número de grupos de empates e <math>t</math> o número de observações em cada grupo de empates (Maroco, 2007; Gravetter e Wallnau, 2007).</p>
<b>F</b>	$F(X_1) = F(X_2) = \dots = F(X_k)$ ou $\theta_1 = \theta_2 = \dots = \theta_k$	$\exists i, j: F(X_i) \neq F(X_j)$ $(i \neq j; i, j = 1, \dots, k)$ ou $\exists i, j: \theta_i \neq \theta_j$ $(i \neq j \text{ e } i, j = 1, \dots, k)$	$H = \frac{\frac{12}{nk(k+1)} \sum_{j=1}^k R_j^2 - 3n(k+1)}{1 - \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{g_i} (t_{ij}^3 - t_{ij})}{nk^3 - nk}} \quad \text{com } R_j = \sum_{i=1}^{n_j} r_{ij} \quad (2.39)$ <p>em que <math>n</math> é o numero de sujeitos por amostra (que é igual em todas as amostras uma vez que são emparelhadas), <math>k</math> é o número de amostras, <math>r_{ij}</math> é a ordem sujeito <math>j</math> na amostra <math>i</math>, <math>g_i</math> é o número de empates na amostra <math>i</math> e <math>t_{ij}</math> é o numero de observações empatadas em cada um dos grupos de empates no sujeito <math>i</math> (Maroco, 2007; Gravetter e Wallnau, 2007).</p>

### 2.2.2.6. Repetibilidade e Reprodutibilidade

A aptidão de um instrumento de medição para fornecer, em condições de utilização definidas, respostas muito próximas quando se aplica repetidamente o mesmo sinal de entrada, designa-se de repetibilidade. Estas condições incluem: redução ao mínimo das alterações devido ao observador; o mesmo procedimento de medição; o mesmo observador; o mesmo equipamento, utilizado nas mesmas condições; o mesmo local e repetições durante um curto intervalo de tempo (Morais, 2003). Nesta dissertação, a repetibilidade será expressa quantitativamente através das características de dispersão dos resultados, nomeadamente do coeficiente de variação.

A reprodutibilidade traduz-se na aproximação entre resultados de medições de uma mesma grandeza, quando as medições individuais são afectadas fazendo variar condições tais como: métodos de medição; operador; instrumentos de medida; local; condições de utilização e tempo entre medições (Morais, 2003). Em muitos trabalhos, nomeadamente na área da bioestatística, a reprodutibilidade é avaliada quantitativamente através do coeficiente de correlação intraclassa (*CCI*). A representação gráfica de Bland e Altman é também uma técnica muito utilizada (Looney, 2002; Pinto *et al*, 2009).

O Coeficiente de Correlação Intraclassa é uma estimativa da fracção da variabilidade total de medidas devido a variações das condições de medição (Pinto *et al*, 2009). O *CCI* é uma função de variâncias, sendo a variância total definida pela soma dos quadrados dos desvios de todas as medidas, em relação à média global. Esta variância pode ser decomposta em duas fracções: a variância devido às diferenças dentro de cada grupo aferido em diferentes condições, também conhecido como a variância do resíduo ( $\sigma_W^2$ ) e a variância entre os grupos aferidos ( $\sigma_B^2$ ), a fórmula teórica do *CCI* para populações pode ser expressa por (Castro *et al*, 2008; Cohen *et al*, 2003; Eye e Mun, 2005; McGraw e Won, 1996):

$$CCI = \frac{\sigma_B^2}{\sigma_B^2 + \sigma_W^2} \quad (2.40)$$

Para estudos de reprodutibilidade com repetição simples, estas duas variâncias podem ser estimadas usando o método de análise da variância, ANOVA (Cohen *et al*, 2003; Eye e Mun, 2005; McGraw e Won, 1996). Neste trabalho, o cálculo do *CCI* é feito a partir do programa SPSS.

O coeficiente de correlação intraclassa toma valores entre zero e um. Quando o *CCI* é zero, significa que o estudo não é reprodutível, ou seja, existe uma grande variabilidade intra-grupos, mas não há variabilidade inter-grupo. Todavia, quando o *CCI* é igual a um, o estudo é reprodutível ao máximo, isto é, não há variabilidade intra-grupo, mas há uma grande variabilidade inter-grupo (Looney, 2002; Pinto *et al*, 2009).

Relativamente à interpretação do *CCI*, valores inferiores a 0,4 indicam um estudo com reprodutibilidade pobre, valores maiores ou iguais a 0,4 e inferiores a 0,75 correspondem a um estudo de reprodutibilidade satisfatória e, valores maiores ou iguais a 0,75 representam estudos com reprodutibilidade excelente (Pinto *et al*, 2009).

Bland e Altman deram os seus nomes a uma técnica gráfica, representação de Bland e Altman (ver Figura 2.15), que consideram ser uma técnica melhor para avaliar a discordância entre medições do que o *CCI*. A partir desta representação é mais fácil inferir quanto à magnitude da discordância entre dois grupos de dados, A e B (Pinto *et al*, 2009).

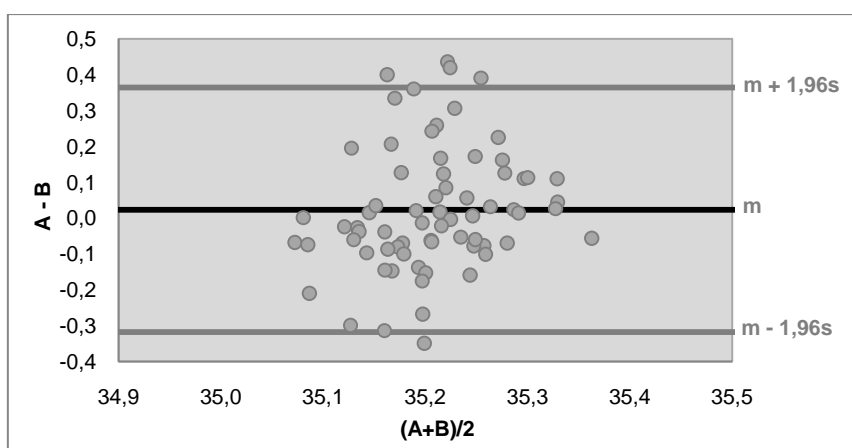


Figura 2.15 – Representação de Bland e Altman.

O procedimento deste método consiste na representação de um gráfico de dispersão, tendo como ordenadas a diferença entre as medidas dos dois grupos, A-B, e como abcissas a respectiva média,  $(A+B)/2$ . Desde que o número de medidas não seja pequeno, provavelmente, a diferença entre as medidas tem distribuição normal, e a variação existente para a diferença entre as medidas é igual à média das diferenças ( $m$ ) somada e subtraída de 1,96 vezes o desvio-padrão das diferenças ( $m \pm 1,96s$ ). As linhas superior e inferior (a cinzento) à linha de igualdade (a preto) representadas na Figura 2.15 correspondem à variação existente nas observações efectuadas. Fica ao critério do operador aceitar ou não a variação observada (Bland e Altman, 1986; Martelli Filho *et al*, 2005).

No seguimento deste capítulo apresenta-se, de seguida, a metodologia experimental necessária para a realização do presente trabalho.



### 3. Metodologia Experimental

No presente capítulo descrevem-se os sistemas líquido-líquido necessários à execução do trabalho experimental, assim como todo o equipamento utilizado e ensaios preliminares, e ainda o procedimento essencial para o cumprimento dos objectivos propostos. Também haverá uma explicação adicional acerca do arranque da instalação, que será de muita importância para a compreensão dos resultados.

O desenvolvimento deste trabalho experimental deu-se, na sua grande maioria, no Laboratório de Modelação e Simulação de Processos Multifásicos (SIPROM), do Instituto Superior de Engenharia do Porto. Somente, a determinação da viscosidade e densidade, das substâncias utilizadas, foi efectuada nos Laboratórios de Tecnologia Química e no Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI), da mesma instituição.

#### 3.1. Sistemas Líquido-Líquido

Numa primeira etapa, foram utilizados água destilada e tolueno, proveniente da Riedel-de Haën com uma pureza mínima de 99,7%.

Uma vez que a água e o tolueno, apesar de praticamente imiscíveis, apresentam uma certa miscibilidade mútua, saturou-se mutuamente os dois líquidos, para garantir estabilidade do tolueno e da água, durante a experiência. Assim, a água destilada e o tolueno foram mutuamente saturados, num frasco fechado (para evitar a evaporação do tolueno), durante 24h sob agitação magnética, sendo a razão volumétrica, água:tolueno, de 3:1 (prevendo-se utilizar mais água do que tolueno nos ensaios).

Após o período de agitação, transferiu-se o conteúdo do frasco para um funil de decantação, no qual se deu a separação natural das fases aquosa e orgânica, durante 24h. Seguidamente armazenou-se a água destilada saturada com tolueno e o tolueno saturado com água destilada nos respectivos recipientes.

Por fim, determinou-se a massa volúmica da água e do tolueno mutuamente saturados, através do método do picnómetro, para diferentes temperaturas. O procedimento é, detalhadamente, descrito no Anexo B, da presente dissertação.

Os valores desta propriedade são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Massa volúmica da água destilada e do tolueno puro após saturação mútua, a diferentes temperaturas.

T (°C)	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ (kg/dm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{Tol}}$ (kg/dm <sup>3</sup> )
17,0 ± 0,1	0,99851 ± 0,00018	0,86876 ± 0,00051
20,0 ± 0,1	0,99799 ± 0,00034	0,86835 ± 0,00082
23,0 ± 0,1	0,99747 ± 0,00023	0,86387 ± 0,00049
26,0 ± 0,1	0,99690 ± 0,00023	0,86052 ± 0,00009
29,0 ± 0,1	0,99577 ± 0,00013	0,85783 ± 0,00095

Numa segunda fase, com o objectivo de estudar a influência da adição de um soluto na tensão interfacial entre a água e o tolueno, puros e mutuamente saturados, utilizou-se acetona pura, da empresa José M. Vaz Pereira, S.A..

À água destilada saturada com tolueno adicionou-se acetona de modo a ter cinco soluções, com uma percentagem mássica de acetona a variar entre 1,000±0,002 e 5,002±0,002%, cujo procedimento de preparação se encontra no Anexo C. A massa volúmica destas soluções foi determinada através do método do picnómetro (ver Anexo B), a uma temperatura de 20,0±0,1 °C, e apresenta-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Massa volúmica das soluções de água destilada saturada com tolueno e acetona, a 20,0±0,1 °C.

$x_{\text{acet.}}$ (%m/m)	$\rho$ (kg/dm <sup>3</sup> )
1,000 ± 0,002	0,99684 ± 0,00051
2,006 ± 0,002	0,99539 ± 0,00017
3,000 ± 0,002	0,99403 ± 0,00033
4,004 ± 0,002	0,99272 ± 0,00026
5,002 ± 0,002	0,99139 ± 0,00011



### 3.2. Equipamento

Todos os valores de tensão interfacial foram obtidos a partir da análise do perfil de uma gota pendente, por um tensiómetro disponível comercialmente, modelo CAM 101, fabricado pela KSV Instruments. A Figura 3.1 mostra o tensiómetro utilizado.

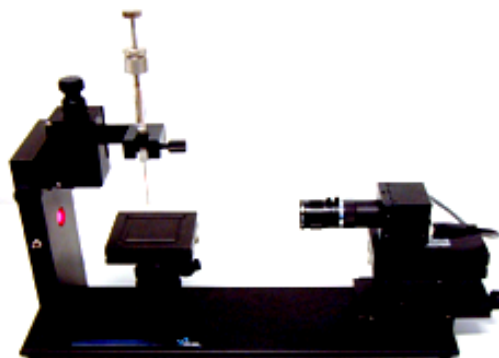


Figura 3.1 - Fotografia do tensiómetro (Manual do tensiómetro CAM 101 da KSC Intruments).

Este equipamento é um dispositivo simples e compacto, composto, basicamente, por:

- ⇒ Uma câmara digital, que vai monitorizar a evolução do perfil da interface;
- ⇒ Uma plataforma, na qual se sobrepõe um suporte para cuvetes, onde se coloca a amostra;
- ⇒ Uma seringa acoplada de um capilar, em forma de gancho, com 0,71mm de diâmetro, para formar, na sua extremidade, uma gota suspensa;
- ⇒ Uma fonte de luz vermelha LED<sup>1</sup>, que tem por objectivo iluminar a amostra, permitindo, assim, à câmara filmar a interface líquido-líquido.

Estes componentes encontram-se montados sobre uma placa, cujo delineamento pormenorizado será representado na Figura 3.2.

<sup>1</sup> Light Emitting Diode, ou, em português, Díodo Emissor de luz. O LED é um díodo semiconductor que quando sujeito a energia emite luz visível monocromática, produzida pelas interacções energéticas dos electrões. (Electrónica, 2009)

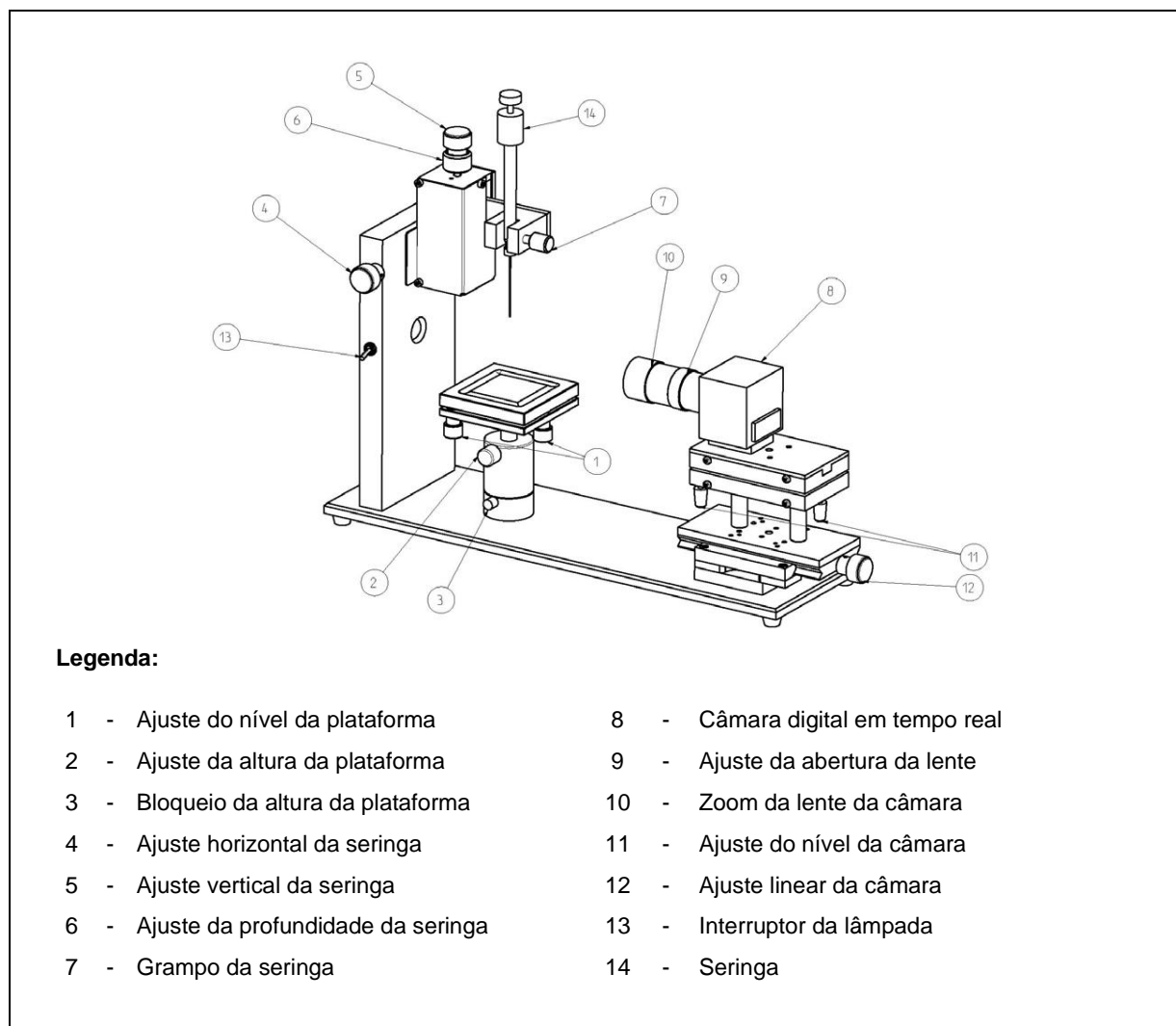


Figura 3.2 - Constituição do tensiómetro (Manual do tensiómetro CAM 101 da KSC Instruments).

A câmara digital encontra-se conectada a um computador instalado com o *software* CAM 101, possuindo um sistema de aquisição de dados que visa o funcionamento do tensiómetro e armazenando os dados relativos aos perfis da interface em bruto e processa os dados de modo a determinar os valores da tensão interfacial.

Ao suporte da cuvette, está ligado um banho termostatzado da marca Jubalo, que vai estabelecer a temperatura da amostra.

Para conceber a gota e controlar o seu volume, que se revelou um parâmetro muito sensível na determinação da tensão interfacial, acoplou-se uma bureta automática, que se adaptou à seringa, para injectar automaticamente um determinado volume de gota, independentemente do operador.

A Figura 3.3 mostra o esquema completo da instalação experimental utilizada.

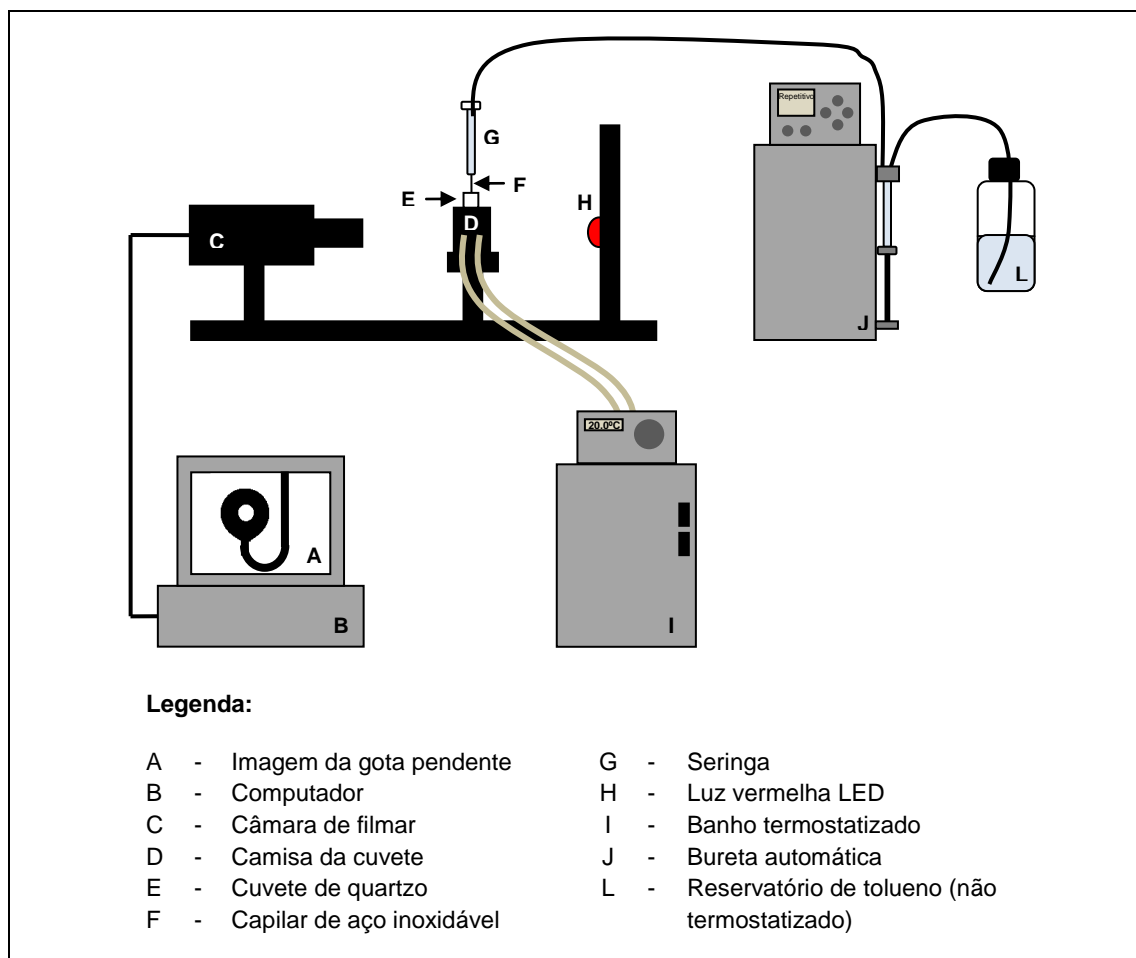


Figura 3.3 – Instalação Experimental

Antes de descrever o procedimento experimental definitivo, serão mencionados, na Secção 3.3, ensaios preliminares que levaram à optimização do mesmo.

### 3.3. Ensaios Preliminares com Vista à Optimização do Procedimento Experimental

Um dos objectivos deste trabalho é o estabelecimento de uma metodologia rigorosa para a determinação da tensão interfacial, no tensiómetro CAM 101 da KSV instruments. Para tal, foram realizados alguns ensaios com vista ao aumento da repetibilidade de resultados obtidos.

Neste equipamento, os resultados obtidos, anteriormente, por Marques (2008), não mostraram ser reproduzíveis para o sistema água – querosene, com água e querosene mutuamente saturados. Contudo, na altura, o volume da gota era controlado manualmente.

Antes da implementação do sistema automático de injeção da gota, foram realizados nove ensaios com ajuste manual do volume da gota, com a finalidade de averiguar qual a influência que isso teria na tensão interfacial, mas agora, do sistema água – tolueno, composto por substâncias puras mutuamente saturadas. O ajuste manual era efectuado por intermédio de um parafuso rotativo, que funcionava como êmbolo da seringa e em todos os ensaios tentou-se injectar o mesmo volume de gota, rodando o parafuso, controlando visualmente a dimensão da gota no ecrã.

Durante os vários ensaios teve-se o cuidado de manter fixa a cuvete e a agulha. Entre cada ensaio a fase contínua e a fase dispersa (água e tolueno) são retirados com a ajuda de uma pipeta que se introduz momentaneamente na cuvete, tentando não alterar a posição da agulha que injecta a gota de fase dispersa pendente, evitando a calibração entre cada ensaio.

Os resultados desta experiência são apresentados de imediato, na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Influência do controlo manual do volume da gota na tensão interfacial.

Ensaio	V ( $\mu\text{L}$ )	$\gamma$ (mN/m)
1	22,21	35,35
2	21,88	36,05
3	22,61	35,85
4	22,72	36,22
5	22,86	36,28
6	22,50	19,20
7	22,36	26,09
8	22,45	28,18
9	22,52	31,92

Analisando a Tabela 3.3 verifica-se que, quando não existe um controlo rigoroso do volume da gota de tolueno, os valores da tensão interfacial são bastante discrepantes. Esta diferença nos valores de  $\gamma$  é devida, possivelmente, à falta de um controlo rigoroso do caudal de formação da gota e, a oscilações na seringa, motivadas pelo facto do ajuste ser manual, que afectam a distância entre a agulha e a câmara, e por conseguinte a calibração do aparelho. Podendo-se assim inferir que a aplicação da bureta automática é estritamente necessária para a eficácia dos ensaios.

Nos ensaios 6, 7 e 8 ocorreu a formação de uma gota muito pequena no topo da agulha, que era arrastada depois pela gota de maior volume. Apesar do volume da gota não ser praticamente alterado, pois a gota de menor dimensão era extremamente pequena, a sua forma era afectada, daí os valores da tensão interfacial serem menores.

Observa-se ainda que o, valor da tensão interfacial é ainda mais divergente no ensaio 6. Neste ensaio, ao retirar a água e a gota de tolueno do interior da cuvete houve um ligeiro toque na agulha, que afectou bastante o valor desse ensaio. Face a estas informações, também se pode concluir que a posição da seringa influencia as medições do tensiómetro. Pelo que, é necessário ter muito cuidado ao retirar a água do interior da cuvete.

Após aplicação de uma bureta automática à seringa de tolueno foram realizados mais seis ensaios, de modo a poder aferir a repetibilidade dos resultados. Para os três primeiros ensaios, a bureta foi programada para dispensar um volume de 22  $\mu\text{L}$  e, para os três restantes 12  $\mu\text{L}$ .

Tabela 3.4 - Influência do controlo automático do volume da gota na tensão interfacial.

Ensaio	V ( $\mu\text{L}$ )	$\gamma$ (mN/m)
1	21,17	36,08
2	21,04	36,05
3	22,16	36,03
4	11,16	37,25
5	10,99	37,16
6	11,35	37,21

Perante os resultados da Tabela 3.4, observa-se que a tensão interfacial varia com o volume da gota. Observa-se ainda maior reprodutibilidade dos resultados, para os volumes de 21 e 22  $\mu\text{L}$ , do que quando o controlo da gota é manual. O estudo da variação do volume da gota será apresentado, mais pormenorizadamente, no subcapítulo 4.1, correspondente dos resultados.

No decorrer do trabalho experimental verificou-se que à medida que se iam realizando ensaios, mantendo um volume constante, o valor da tensão interfacial ia aumentando lenta e progressivamente. Este acréscimo devia-se ao aumento da pressão no interior da gota, causado pela subida do êmbolo da seringa da bureta.

Ao subir, o êmbolo vai provocar cada vez mais pressão no interior da seringa, e por conseguinte, a pressão no interior da gota aumenta. Como a pressão no exterior da gota é sempre a mesma (e é igual à pressão atmosférica mais a pressão exercida pela coluna de líquido da água existente na cuvete), a diferença entre a pressão interna e externa aumenta, provocando o aumento da tensão interfacial. Sabe-se que a tensão interfacial é proporcional à queda de pressão, Atkins (2002).

Para eliminar o efeito que a queda de pressão tem sobre a determinação da tensão interfacial, no início de cada ensaio, deve-se proceder ao enchimento completo da seringa da bureta, de modo ao êmbolo estar sempre na mesma posição.

O procedimento levado a cabo ao longo de cada ensaio é descrito na Secção 3.4.

### 3.4. Procedimento Experimental

Em qualquer trabalho experimental é imprescindível um bom conhecimento do equipamento a utilizar. Como tal, esta experiência foi iniciada pela consulta pormenorizada do manual do tensiómetro, seguido da sua calibração, como descrito no Anexo D.

Em primeiro lugar, liga-se o banho termostatzado (I) na temperatura pretendida, pois este processo demora aproximadamente 30 min, dependendo do diferencial de temperatura. A temperatura do banho foi calibrada tendo em conta a temperatura no interior da cuvette, conforme exposto no Anexo E. Enquanto a temperatura do banho estabiliza, liga-se o computador e selecciona-se o *software* do tensiómetro. Já com o programa iniciado configuram-se as propriedades das substâncias que se vão usar, como é o caso da massa volúmica. Embora exista também a possibilidade de alterar a viscosidade das substâncias, tal não foi efectuado, porque o software não utiliza o valor da viscosidade na determinação da tensão interfacial e, apesar de esta propriedade afectar o valor da tensão interfacial, o seu efeito é contabilizado no cálculo do factor forma. Para configurar as propriedades das substâncias, escolhe-se o ícone relativo à edição da base de dados.

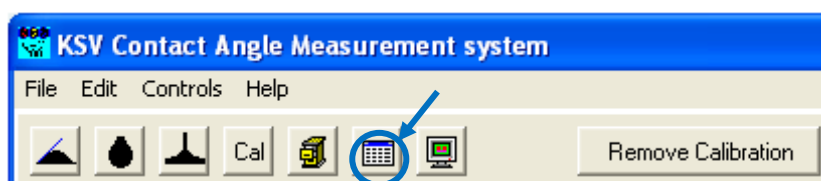


Figura 3.4 – Selecção do ícone referente à edição da base de dados.

Subsequentemente, introduzem-se os valores das propriedades, nos campos respectivos a cada substância. Note-se que sempre que a massa volúmica é alterada, torna-se necessário alterar a base de dados.

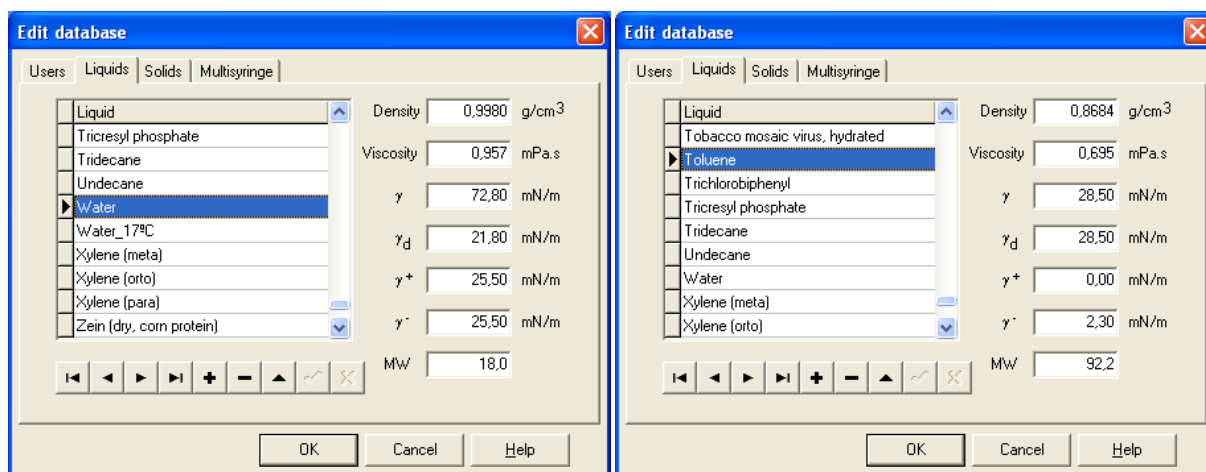


Figura 3.5 – Propriedades da água e do tolueno a 20°C.

De seguida, selecciona-se o item referente ao método da gota pendente (Figura 3.6).

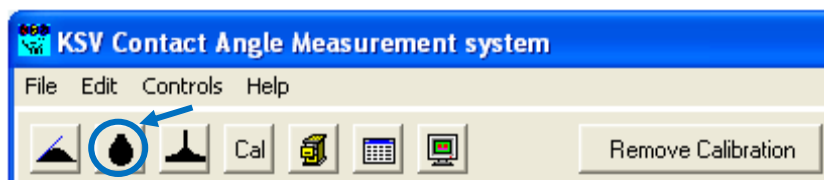
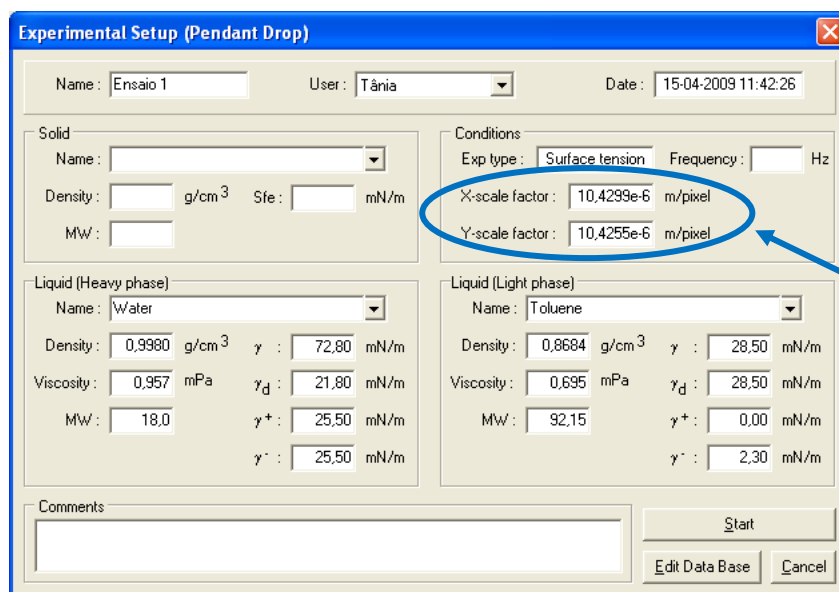


Figura 3.6 – Selecção do ícone referente ao método da gota pendente.

Posteriormente, dá-se um nome à experiência, por exemplo ensaio 1, define-se o utilizador e os líquidos a utilizar (no caso do presente trabalho, água e tolueno), para as fases mais densa e menos densa, respectivamente, e dá-se início à experiência, premindo o botão “start” (ver Figura 3.7).



Valores obtidos a partir da última calibração com a agulha

Figura 3.7 – Configuração experimental.

Uma vez estabelecidos os dados experimentais, liga-se a iluminação LED (13), coloca-se 2,5mL da fase mais densa, água destilada saturada com tolueno, dentro da cuvete, previamente limpa, com o auxílio de uma pipeta, de modo a não ser necessário alterar a posição da seringa, e por conseguinte recorrer, constantemente, a calibrações com a agulha (ver Figura 3.10). De seguida, retira-se o ar que eventualmente possa existir na seringa, com o auxílio da bureta automática (J), que já se encontra preenchida com a fase menos densa, tolueno saturado com água destilada, e ajusta-se a seringa, recorrendo ao seu grampo (7), de modo a que a imagem fique com o aspecto apresentado na Figura 3.8.

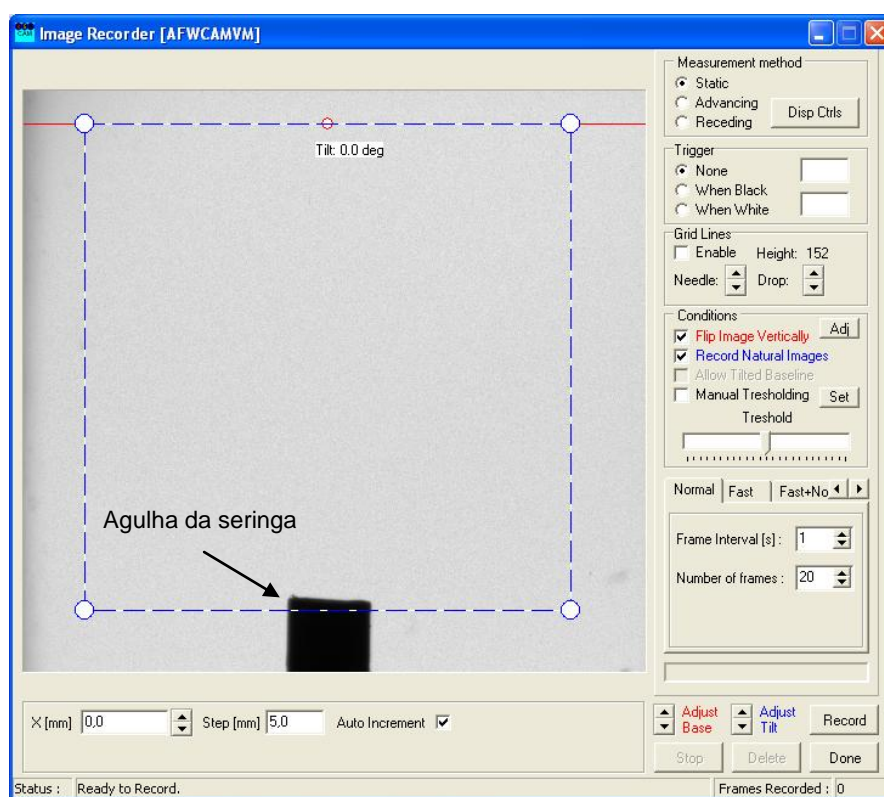


Figura 3.8 – Posição da seringa.

Seguidamente, no *software* do equipamento, selecciona-se “Static” e “None”, em “Measurement method” e “Tigger”, respectivamente, como é aconselhado no manual do tensiómetro. Em “Conditions” escolhe-se “Flip Image Vertically” e “Record Natural Images” e no separador “Normal” introduz-se o tempo entre cada gravação, em “Frame Interval”, e o número de gravações, em “Number of Frames”. Neste trabalho, foram efectuadas 20 gravações de segundo a segundo.



Posteriormente, programa-se a bureta automática, para modo repetitivo, volume desejado e caudal equivalente a 1,9  $\mu\text{L/s}$ , e injecta-se a gota de tolueno. Ao efectuar esta programação a seringa acoplada à bureta enche-se automaticamente de tolueno. Para os ensaios seguintes não é necessário executar este procedimento, a não ser que se deseje a alteração de alguma variável. Todavia, antes de cada ensaio tem que se proceder ao enchimento da seringa.

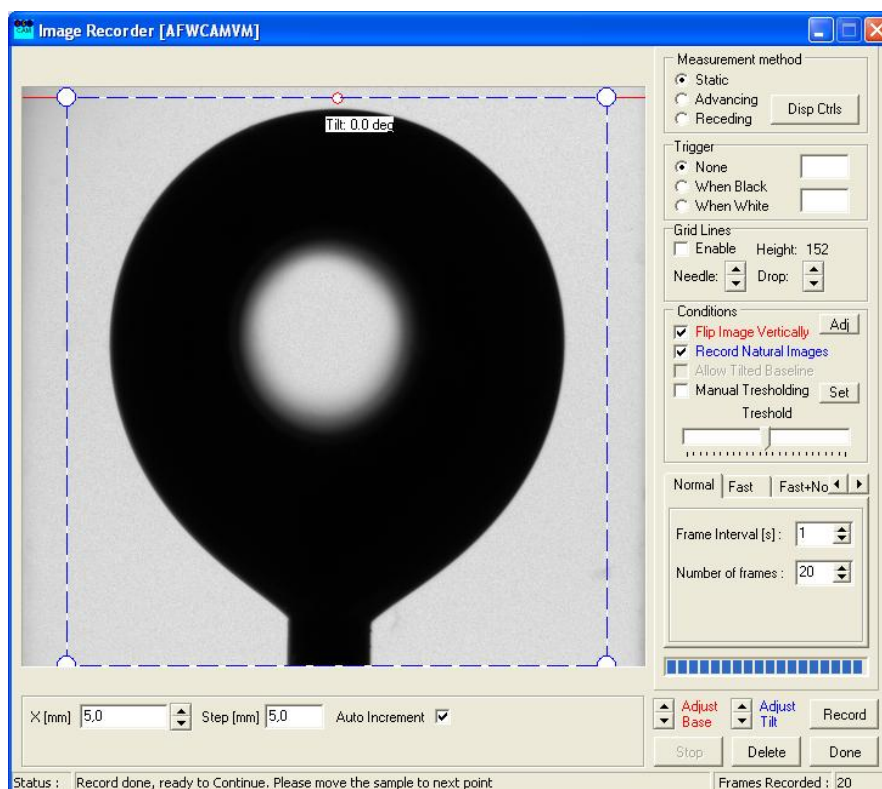


Figura 3.9 – Inoculação da gota.

Após a formação da gota avança-se para o processo de gravação das imagens do perfil da gota, carregando em “Record” e no final do tempo de gravação, em “Done”.

Posteriormente, em “Fitting Methods” e “Fitting Options”, selecciona-se “Young/Laplace” e “All”, respectivamente. Em “Calculate”, impõe-se o cálculo da tensão interfacial ( $\gamma$ ) e do volume da gota, e em “Threshold adjustment” opta-se por “Natural Image”, tal como indicado no manual do equipamento.

Depois, carrega-se em “Calibrate with Needle”, selecciona-se parte do capilar e em “Continue”, aparecendo uma janela onde se insere o diâmetro da agulha, 0,71mm, e selecciona-se a opção “Use as permanent calibration”, conforme apresentado na Figura 3.10.

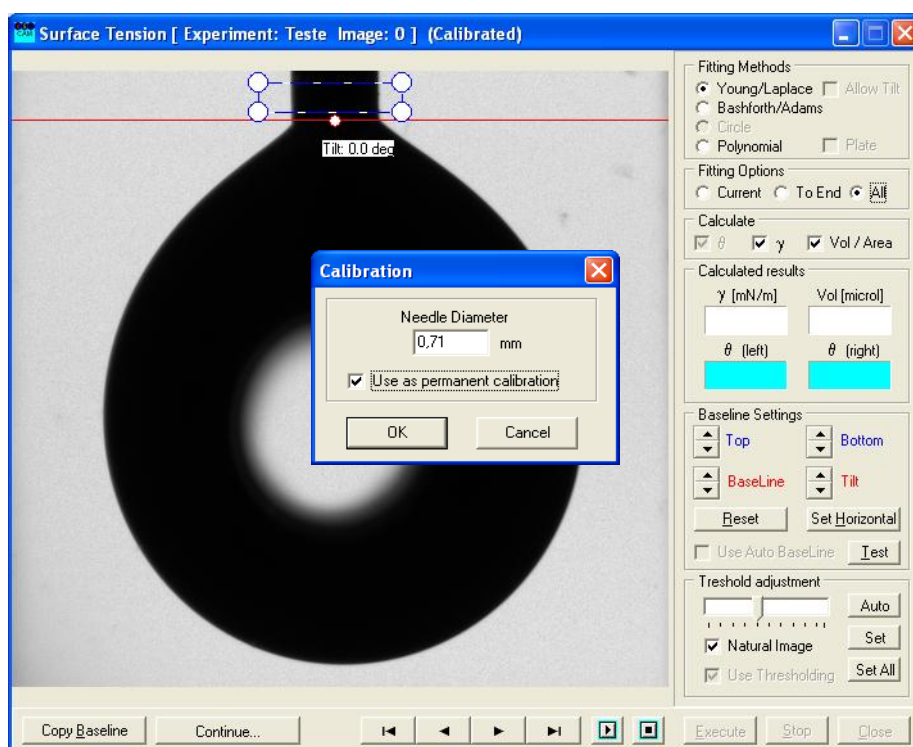


Figura 3.10 – Calibração com a agulha.

Nos ensaios subsequentes já não é necessário calibrar o diâmetro da agulha, a menos que se toque, acidentalmente, na câmara do tensiómetro. De seguida, carrega-se em “OK”, selecciona-se aproximadamente 2/3 da gota, clica-se em “Copy Baseline”.

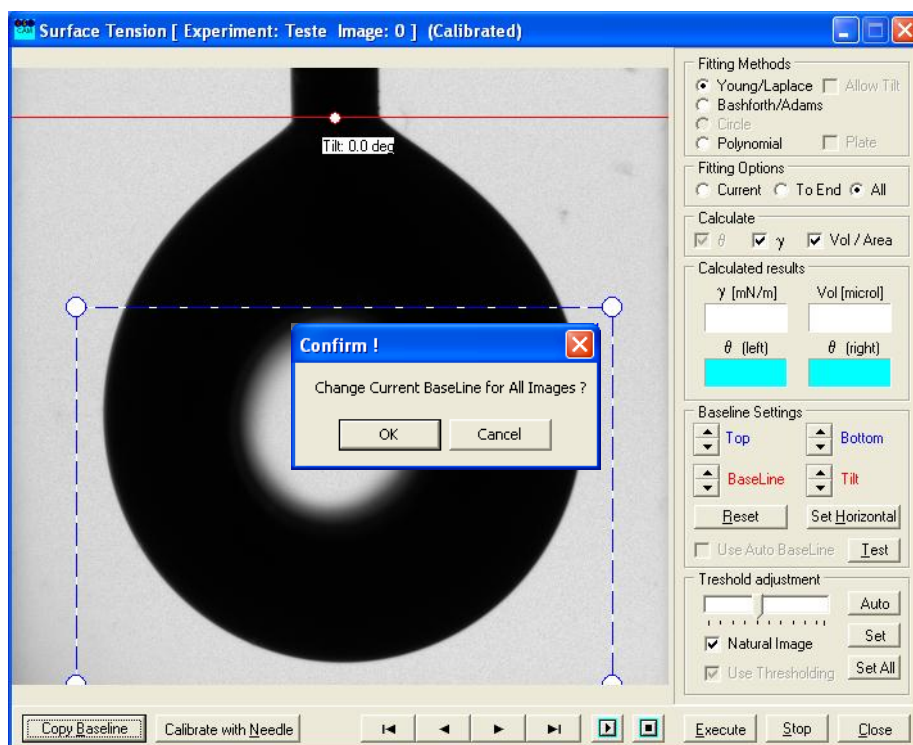


Figura 3.11 – Selecção da gota.

Na janela de confirmação selecciona-se “Ok” e no programa “Execute”, iniciando – se assim a determinação dos valores da tensão interfacial e do volume. O *software* calcula a quantidade de resultados pré-definido pelo operador, aparecendo no final, em “Calculated results”, os valores de tensão e volume referentes à última imagem gravada.

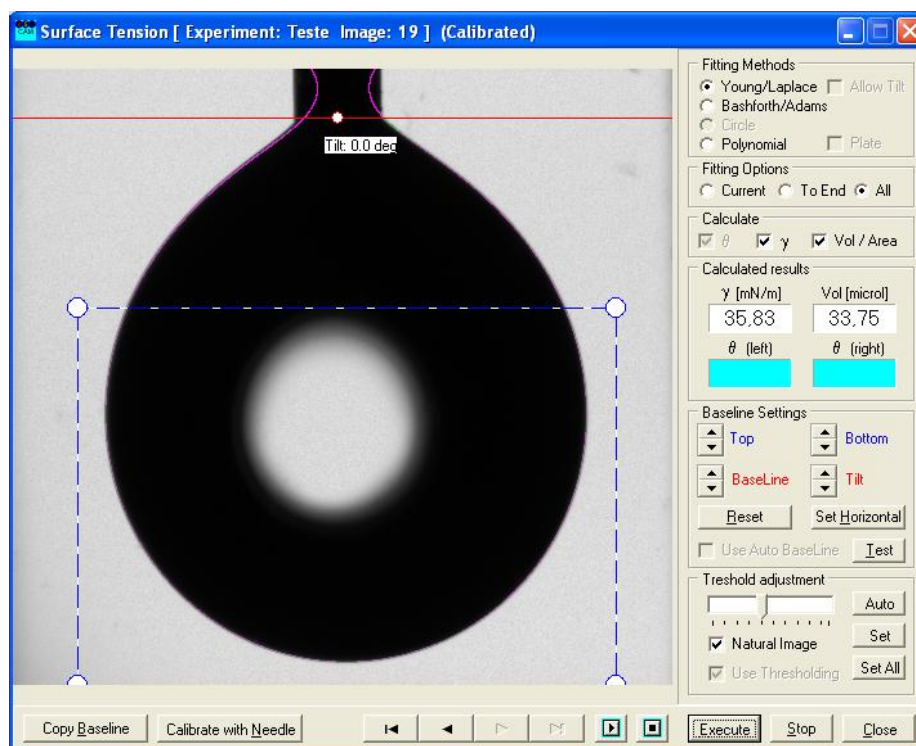


Figura 3.12 – Ajuste do perfil da gota.

Finaliza-se o processo de medição, carregando em “Close”. Para analisar todos os valores determinados pelo *software*, selecciona-se o item relativo à procura de experiências.

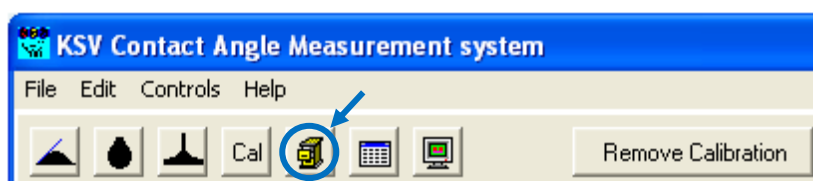


Figura 3.13 – Selecção do ícone à procura de experiências.

No presente trabalho, para cada ensaio, o valor definitivo dos parâmetros calculados pelo *software* da CAM 101 é a média das 20 medições efectuadas, como será posteriormente justificado no quarto capítulo.

### 3.5. Arranque da Instalação

Desde o início do trabalho experimental ocorreram algumas anomalias que atrasaram o arranque da parte experimental desta dissertação e, como tal, também a sua conclusão. Pensamos ser importante a descrição de todas as anomalias, nesta secção, para uma melhor compreensão de alguns resultados.

A tabela seguinte descreve todas as anomalias, assim como as respectivas datas de ocorrência e de entrega/reparação dos equipamentos.

Tabela 3.5 - Cronograma das anomalias no laboratório.

Equipamento	Anomalia	Data da anomalia	Data de reparação
Tensiómetro	Erro no <i>software</i> da CAM 101 ao gravar a imagem da gota, devido à memória das experiências estar cheia.	13.02.2009	17.02.2009
Bureta Automática	1. O volume dispensado não correspondia ao programado, devido a anomalia no funcionamento da válvula.	05.03.2009	15.04.2009
	2. O volume real da gota diminuía progressivamente ao longo do tempo. Após o concerto da bureta o problema do volume estava corrigido, contudo os valores da tensão interfacial não se reproduziam.	27.05.2009	08.06.2009
	3. Qualquer que fosse o modo de funcionamento da bureta que se seleccionasse, o tolueno em vez de ser dispensado retornava ao frasco de armazenamento. Quando a bureta foi arranjada aconselharam a lavá-la sempre que fosse utilizada.	12.06.2009	07.07.2009
	4. O volume da gota era menor do que o pretendido, devido às lavagens da válvula com água. Ao lavar com água, esta acabava por ficar depositada no interior da válvula, fazendo com que o volume do tolueno dispensado não correspondesse ao pretendido. A válvula foi lavada abundantemente com tolueno.	21.07.2009	23.07.2009

	5. Presença de ar na seringa acoplada à bureta, ocupando aproximadamente 1/3 da capacidade. Foi necessário lavar a válvula com acetona e esperar durante algum tempo, de modo a ter a certeza que não existia água no circuito.	19.08.2009	24.08.2009
	6. Presença de ar na seringa acoplada à bureta, ocupando aproximadamente 2/3 da capacidade, devido a anomalia da válvula, sendo necessário trocá-la para resolver o problema.	01.10.2009	12.10.2009
Banho Termostatizado	A água que alimentava a camisa da cuvete não aquecia/arrefecia, devido à válvula de regulação da circulação interna e externa do banho.	22.04.2009	23.04.2009

A bureta foi o equipamento que mais anomalias apresentou no seu funcionamento, ao longo do trabalho experimental, o que dificultou bastante a realização das experiências, pois o volume da gota e a forma como esta é dispensada afecta o valor da tensão interfacial, como foi analisado no subcapítulo 3.3 relativo aos ensaios preliminares.

### 3.6. Condições Operatórias

Nesta secção apresentam-se todos os ensaios efectuados, para cada parâmetro estudado, assim como todas as condições operatórias manipuladas no decorrer do trabalho experimental, através da síntese exposta na seguinte tabela.

Tabela 3.6 - Condições operatórias do trabalho experimental.

Experiência	Parâmetro estudado	$T \pm 0,1$ (°C)	$V_B \pm 1$ ( $\mu$ L)	$x_{acet.} \pm 0,002$ (%)	Nº ensaios
1	Volume da gota	20	10	0	10 +10
			15		10 +10
			20		10 +10
			25		10 +10
			30		10 +10
			35		10 +10
			40		10 +10
			43		10 +10

2	Reprodutibilidade	20	43	0	60 + 70
3	Água e tolueno puros	20	43	0	30
4	Idade da Gota	20	35	0	1 (16h)
			40		7 (240 min)
			43		4 (160 min)
					12 (30 min)
5	Temperatura	17	43	0	10
		20			-
		23			10
		26	42		10
		29	41		10
6	Concentração de acetona	20	43	0	-
			42	1,000	10
			40	2,006	10
			38	3,000	10
			36	4,004	10
			35	5,002	10

No estudo da influência do volume e idade da gota, e da temperatura no valor da tensão interfacial, assim como no estudo da reprodutibilidade dos resultados obtidos pelo tensiômetro, foi utilizado tolueno puro saturado com água destilada na seringa e água destilada saturada com tolueno puro na cuvete. Na experiência 6, com a finalidade de analisar o comportamento da tensão interfacial face à adição de um soluto, apenas se adicionou acetona à água, fazendo variar assim a concentração na cuvete, usando também água e tolueno mutuamente saturados. Enquanto, na terceira experiência, de modo a comparar os valores da tensão interfacial obtidos na presente tese com valores publicados em artigos científicos, a seringa foi preenchida com tolueno puro e a cuvete com água destilada.

Os volumes da gota apresentados são meramente indicativos, apenas correspondem aos programados para a bureta dispensar. Os volumes reais são ligeiramente menores, pois a bureta foi calibrada, pelo fabricante, através de pesagens de água e não tolueno.

## 4. Resultados e Discussão

O presente capítulo encontra-se dividido em cinco secções, nas quais são descritos e discutidos os principais resultados obtidos. Em todas as secções, além da apresentação dos resultados, também é feita a análise estatística dos mesmos.

No primeiro, estuda-se a influência do volume da gota no valor da tensão interfacial, entre a água destilada e o tolueno mutuamente saturados, e selecciona-se o volume óptimo a utilizar nos restantes ensaios. Posteriormente, todas as avaliações são feitas para o mesmo volume, à excepção dos casos em que a imagem da gota formada atinge, no ecrã, uma área superior ao campo visual fornecido pelo *software* (ver subcapítulo 4.5 e 4.6).

No segundo subcapítulo descreve-se a análise feita quanto à repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados obtidos pelo tensiómetro.

No terceiro subcapítulo, comparam-se os valores de tensão interfacial entre a água destilada e o tolueno puros, ou seja, sem que haja saturação mútua das duas substâncias, e também mutuamente saturados, obtidos no decorrer do trabalho experimental em causa, com valores obtidos por Ito *et al* (1990), Tangirala *et al* (2007), Acevedo *et al* (2005), Saito *et al* (2007), Prokop *et al* (1996) e Girifalco e Good (1957).

O quarto subcapítulo descreve a evolução da tensão interfacial, entre água destilada saturada com tolueno e tolueno saturado com água destilada, ao longo do tempo.

No subcapítulo cinco avalia-se a influência da temperatura no valor da tensão interfacial, para o mesmo sistema líquido-líquido.

Por fim, no último analisa-se a influência da adição de um soluto, neste caso a acetona, ao sistema mencionado anteriormente.

### 4.1. Variação do Volume da Gota

Como já foi referido anteriormente, a tensão interfacial ( $\gamma$ ) é calculada a partir de um balanço de duas forças efectuado à gota, no momento em que essas duas forças, tensão interfacial e gravidade, se encontram em equilíbrio. Esse equilíbrio, que é atingido no momento anterior ao desprendimento da gota.

O *software* fornecido pelo fabricante do tensiómetro, para o cálculo da tensão interfacial, tem um espaço para a visualização da imagem que não permite captar o momento em que a gota atinge o referido equilíbrio de forças. Nestas condições a imagem da gota, no ecrã, atinge uma área superior à área disponível pelo *software*. Assim sendo, não foi possível determinar o valor da tensão interfacial nas condições que julgamos mais apropriadas.

De modo a ultrapassar este problema e analisar a influência do tamanho da gota no valor da tensão interfacial, foram efectuados ensaios com diferentes volumes de gota.

Estes ensaios foram repetidos vinte vezes para cada volume de gota seleccionado na bureta por duas fases no tempo (A e B).

A Figura 4.1 mostra como a tensão interfacial varia face a alterações no volume da gota. Os gráficos A e B foram obtidos a partir de ensaios realizados após a primeira e quarta reparação da bureta, respectivamente. Nos dois gráficos estão representados todos os ensaios realizados, mesmo os valores considerados *outliers*, que após a análise estatística serão eliminados, e serão então apresentadas as tensões consideradas para cada volume.

Analisando o gráfico A, da Figura 4.1, verifica-se que à medida que o volume da gota aumenta também aumenta tensão interfacial, entre a água destilada e o tolueno mutuamente saturados. O mesmo não se observa no gráfico B, observando-se o oposto. Apesar da diferença existente entre estas duas representações, a partir de um volume aproximadamente igual a 40  $\mu\text{L}$ , os valores da tensão interfacial são praticamente idênticos.



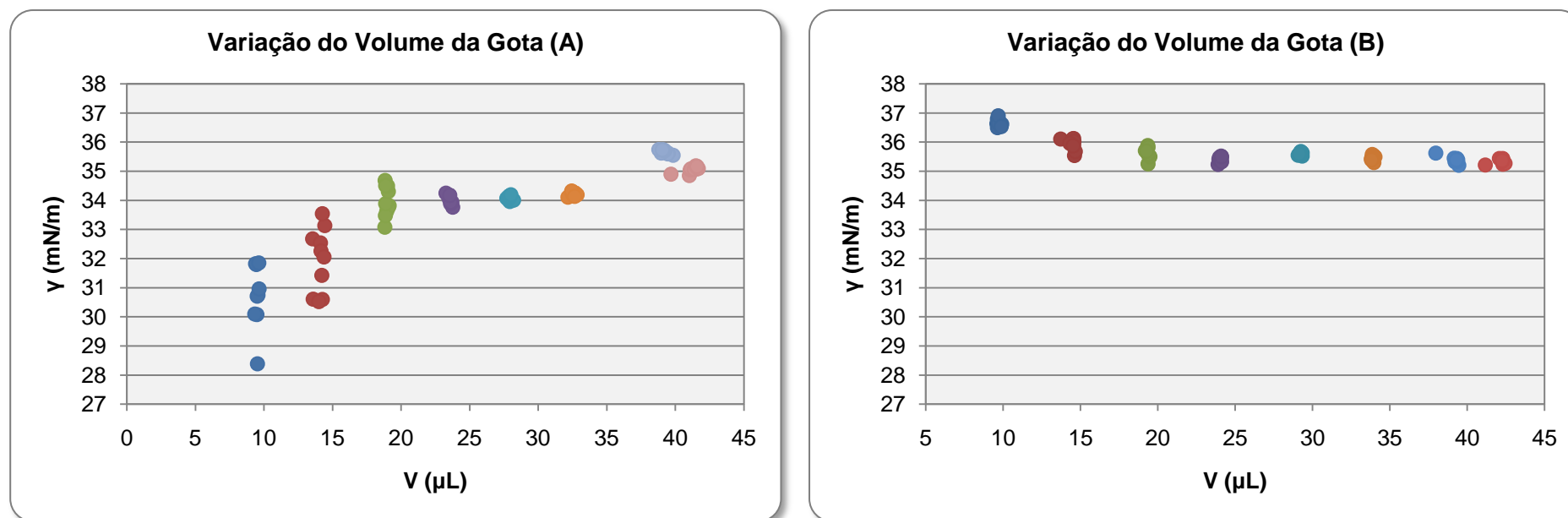


Figura 4.1 – Gráficos da tensão interfacial em função do volume da gota, após a primeira (A) e quarta (B) reparação da bureta.

Além do valor da tensão interfacial, o *software* do tensiómetro também fornece os valores do factor forma ( $\beta$ ) e da área da gota ( $A_g$ ). Estes parâmetros são importantes para compreender a incongruência apresentada na figura anterior. Assim sendo, na Figura 4.2 apresentam-se os valores médios da tensão interfacial, do factor forma e da área, para os diferentes volumes estudados, após ter sido feita uma análise estatística, para comparar as duas situações e identificar e eliminar os *outliers*.

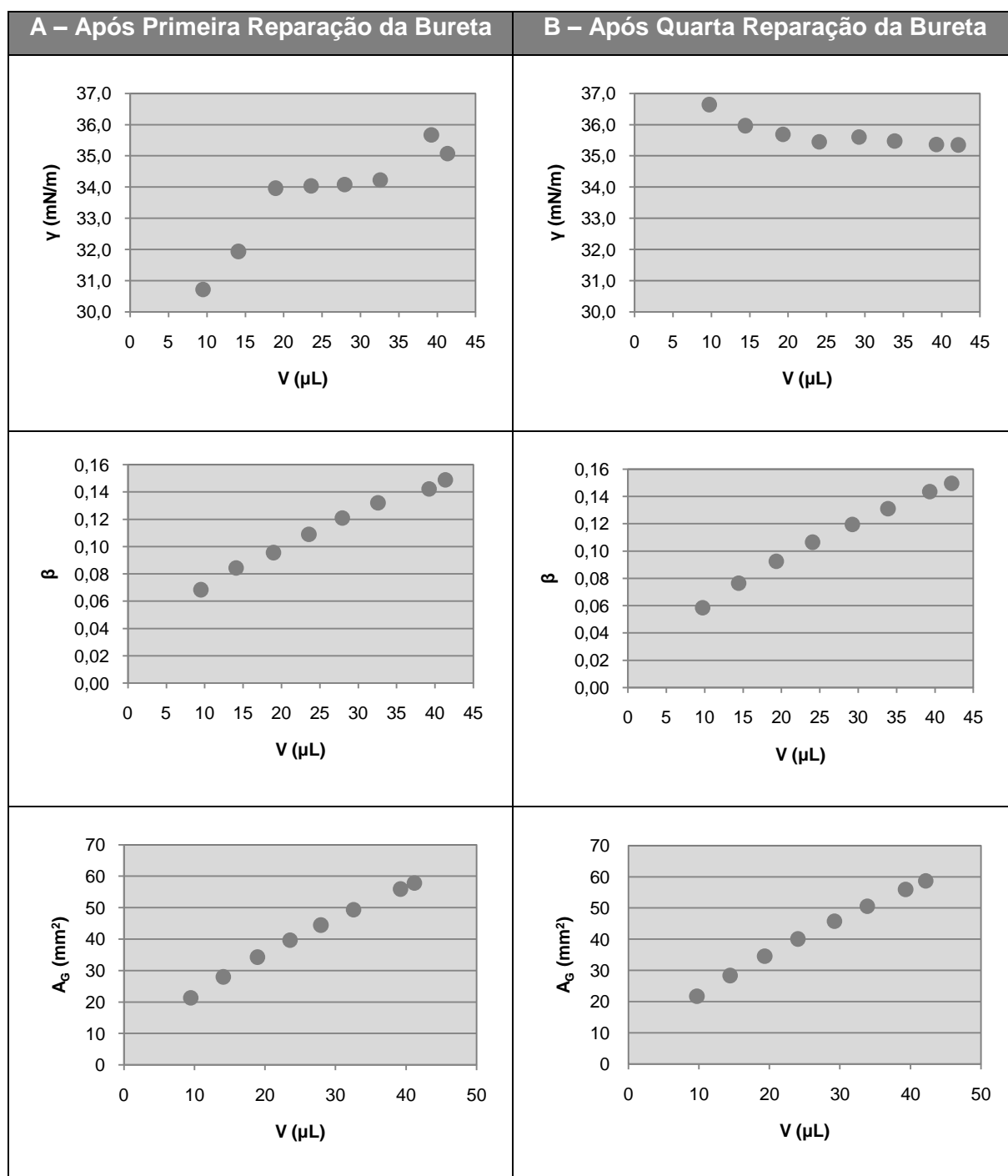


Figura 4.2 – Gráficos da tensão interfacial, do factor forma e da área da gota em função do volume da gota, para os ensaios realizados no momento A e B.

Observando a figura anterior, constata-se que nas duas situações, A e B, tanto o factor forma como a área da gota aumentam com o aumento do volume da gota. Relembrando a equação que o *software* utiliza para o cálculo da tensão interfacial, vem:

$$\gamma = \frac{\Delta\rho \times g \times R_0}{\beta}$$

pode-se deduzir que, sendo  $\Delta\rho$  (diferença entre a massa volúmica da água e do tolueno) e  $g$  (aceleração da gravidade) constantes para qualquer volume, a tendência adquirida pela tensão interfacial é afectado por  $\beta$  e  $A_G$ , que é directamente proporcional a  $R_0$  e ao volume.

O factor forma altera com o volume, porque à medida que este aumenta, o perfil da gota vai adquirindo formas diferentes, como pode ser observado na Figura 4.3. Note-se que, nos cálculos efectuados pelo *software* estão presentes erros de origem numérica e de arredondamento. Os erros numéricos resultam deste *software* utilizar um método numérico para resolver a equação de Laplace, logo a solução não é exacta mas sim uma aproximação. Os erros de arredondamento resultam dos diversos cálculos que vão sendo efectuados pelo computador. Segundo o manual estes erros não são superiores 0,01 mN/m.

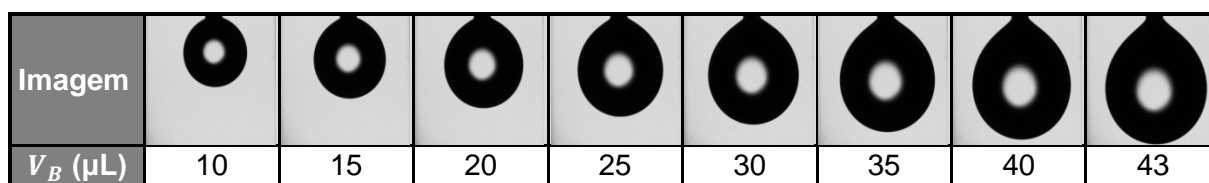


Figura 4.3 – Evolução da forma da gota com o aumento do volume.

De acordo com os valores obtidos pelo *software*, representados graficamente na Figura 4.2 à medida que o volume aumenta,  $\beta$  também aumenta, tanto para a situação A como para a B, o que seria de esperar, pois para valores de  $\beta$  próximos de zero, o efeito da tensão interfacial sobrepõe-se ao efeito da gravidade, e a forma da gota é aproximadamente igual a uma esfera, como pode ser visto na Figura 4.3. Enquanto, para valores de  $\beta$  maiores, a forma da gota é deformada devido ao efeito da gravidade, tal como mostra a Figura 4.3 (Thiessen, 1999).

O mesmo não se pode dizer da tensão interfacial, que em A aumenta e em B diminui. Pensamos que esta discrepância de resultados se deve às sucessivas anomalias da bureta, e que esta tem uma grande influência no perfil da gota. Outra contribuição para esta diferença, encontra-se num possível erro de calibração do equipamento no momento A, pois, posteriormente à realização dos ensaios representativos do momento B, foram efectuados mais ensaios com diferentes volumes de gota, focando o modo como a calibração era feita e se depois disso ocorria algum embate na câmara, e o sucedido no momento B manteve-se.

Contudo, apesar de parecer que a situação B é a mais correcta, trabalhos realizados por outros autores não corroboram essa suposição.

Morita *et al* (2002) estudaram a influência do volume da gota no valor da tensão superficial do glicerol e do polipropileno, a partir do método da gota pendente, e os resultados mostraram uma diminuição do factor forma, perante o aumento do volume da gota. Facto, que no presente trabalho não acontece em nenhuma das situações, possivelmente por se tratar de líquidos diferentes.

Lin *et al* (1995) efectuaram o estudo da precisão da medição da tensão interfacial e superficial através do perfil de uma gota pendente. Para a avaliação da tensão superficial utilizaram água, enquanto para a análise da tensão interfacial usaram água e éter monohexil glicol dietileno. Nos dois casos realizaram ensaios com diferentes volumes de gota, e nos dois casos a tensão interfacial aumentava com o aumento do volume. Esta situação apenas ocorre no momento A.

Lin *et al* (1996) avaliaram o efeito do volume da gota na medição da tensão interfacial pelo perfil da gota pendente para diferentes substâncias, entre elas, a água e o tolueno. Tanto para um líquido, como para o outro, o valor da tensão superficial aumenta com o aumento do volume.

Perante o que se acabou de descrever, com estes ensaios, não é possível ter segurança quanto à tendência da tensão interfacial, face a alterações do volume da gota. Todavia, como a partir de um dado volume, a tensão interfacial,  $\gamma$ , se mantém praticamente constante, nas experiências seguintes utilizou-se um volume da gota de aproximadamente 43  $\mu\text{L}$ , que é o maior volume observável (e por isso o volume mais próximo possível das condições de equilíbrio no momento em que antecede ao desprendimento da gota pendente).

## **Análise Estatística**

Inicialmente, foi efectuada uma análise aos dados obtidos directamente pelo *software* do tensiómetro CAM 101. Em cada ensaio, este *software* fornece 20 resultados de cada parâmetro mensurado (um em cada segundo). Ao longo dos 20 segundos, o *software* determina os valores do volume ( $V$ ) e área ( $A$ ) da gota, da tensão interfacial ( $\gamma$ ), do factor forma ( $\beta$ ), a inclinação da imagem (*Fit tilt*) e da não-convergência residual do ajuste ( $r$ ).

Tomando como exemplo o quinto ensaio de volume programado igual a 15  $\mu\text{L}$ , do estudo da variação do volume da gota, após a quarta reparação da bureta (B), o resultado obtido pelo programa é apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - *Output* gerado pelo *software* CAM, para o quinto ensaio do volume de 15  $\mu\text{L}$ , do estudo da variação do volume da gota.

$t$ (s)	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$\gamma$ (mN/m)	$\beta$	$Fit\ tilt$	$r$ [pix]
0	13,720	27,365	36,686	0,0727	0,0680	0,0400
1	13,721	27,370	36,751	0,0725	0,0660	0,0410
2	13,720	27,368	36,728	0,0726	0,0950	0,0420
3	13,721	27,367	36,431	0,0731	-0,0560	0,0400
4	13,716	27,363	36,440	0,0731	-0,0110	0,0400
5	13,717	27,361	36,340	0,0733	0,0200	0,0400
6	13,715	27,357	36,141	0,0737	0,0510	0,0400
7	13,712	27,356	36,140	0,0737	-0,0470	0,0400
8	13,712	27,352	36,042	0,0739	0,0350	0,0400
9	13,715	27,359	35,968	0,0740	0,0550	0,0410
10	13,713	27,356	36,011	0,0739	-0,0240	0,0410
11	13,711	27,357	36,077	0,0738	-0,0110	0,0390
12	13,711	27,356	35,907	0,0741	-0,0340	0,0410
13	13,709	27,357	36,070	0,0738	0,0100	0,0410
14	13,713	27,353	35,681	0,0746	-0,0380	0,0410
15	13,708	27,351	35,842	0,0742	-0,0280	0,0400
16	13,705	27,350	35,830	0,0743	-0,0110	0,0390
17	13,703	27,346	35,754	0,0744	-0,0120	0,0400
18	13,701	27,343	35,636	0,0746	-0,0280	0,0400
19	13,699	27,340	35,607	0,0747	-0,0290	0,0420

O parâmetro relevante deste trabalho é a tensão interfacial ( $\gamma$ ), logo, será o factor analisado detalhadamente no decorrer da análise estatística. O manual deste equipamento sugere que se calcule a média da tensão interfacial com a média dos valores obtidos nestes primeiros 20 segundos (considerando que neste intervalo de tempo a gota apresenta uma idade zero).

Contudo, neste trabalho houve a necessidade de estudar a variação da tensão interfacial nestes primeiros 20 segundos e comprovar que a sugestão do manual seria a melhor opção.

Tomando como exemplo os dez ensaios realizados após a quarta reparação da bureta, momento B, para um volume de 15  $\mu\text{L}$  com fases mutuamente saturadas, registam-se na Tabela 4.2 os valores para todos os ensaios nos primeiros 20 segundos.

Para cada volume da gota foram realizados 10 ensaios, tabelando-se de seguida os valores da tensão interfacial entre a água destilada e o tolueno, mutuamente saturados, obtidos pelo tensiómetro, para cada ensaio de volume da gota programado igual a 15  $\mu\text{L}$  (Ver Tabela 4.2). No Anexo F.1, Figura F.1, apresenta-se a representação gráfica destes mesmos valores.

Tabela 4.2 - Valores da tensão interfacial para cada ensaio de volume programado igual a 15 $\mu$ L, no momento B.

$t$ (s)	$\gamma$ (mN/m)									
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9	Ensaio 10
0	36,686	36,344	36,324	36,382	36,039	36,568	36,138	36,355	36,457	36,242
1	36,751	36,299	35,994	36,440	35,796	36,576	36,035	36,335	36,546	36,117
2	36,728	36,359	36,194	36,357	36,375	36,271	35,839	36,290	36,371	36,366
3	36,431	36,327	36,113	36,288	36,701	36,163	35,761	34,594	36,480	36,170
4	36,440	36,066	36,131	36,499	36,236	36,338	35,782	35,907	36,357	36,215
5	36,340	36,054	35,620	36,396	36,103	36,366	35,760	35,995	36,042	35,983
6	36,141	36,026	35,942	36,340	36,084	36,169	35,571	35,828	36,151	36,858
7	36,140	35,911	35,956	36,330	36,179	36,134	35,613	35,908	36,018	35,989
8	36,042	35,725	36,057	36,145	36,116	36,164	35,587	35,698	35,888	36,042
9	35,968	36,023	35,841	36,249	36,128	36,029	35,437	35,798	35,960	35,929
10	36,011	35,496	35,966	36,095	36,173	35,945	35,531	35,586	36,035	35,705
11	36,077	35,679	36,081	36,051	36,159	35,919	35,348	35,615	35,903	35,687
12	35,907	35,817	35,894	35,927	36,041	35,883	35,360	35,629	35,851	35,618
13	36,070	35,705	35,853	35,933	36,064	35,920	35,304	35,263	35,754	35,562
14	35,681	35,892	35,888	35,822	36,100	35,789	35,382	35,456	35,540	35,836
15	35,842	35,712	35,908	35,869	36,142	35,774	35,313	35,445	35,694	35,604
16	35,830	35,673	35,964	35,967	36,039	35,568	35,313	35,244	35,554	35,581
17	35,754	35,707	35,792	35,825	36,089	35,653	35,278	35,436	35,488	35,489
18	35,636	35,499	35,671	35,795	36,207	35,654	35,283	35,051	35,370	35,222
19	35,607	35,461	35,597	35,741	35,880	35,533	35,176	35,128	35,601	35,317
$\bar{\gamma}$ (mN/m)	<b>36,104</b>	<b>35,889</b>	<b>35,939</b>	<b>36,123</b>	<b>36,133</b>	<b>36,021</b>	<b>35,541</b>	<b>35,628</b>	<b>35,953</b>	<b>35,877</b>
$s$ (mN/m)	<b>0,356</b>	<b>0,290</b>	<b>0,186</b>	<b>0,249</b>	<b>0,180</b>	<b>0,311</b>	<b>0,270</b>	<b>0,451</b>	<b>0,356</b>	<b>0,393</b>
$cv$ (%)	<b>0,986</b>	<b>0,807</b>	<b>0,516</b>	<b>0,688</b>	<b>0,499</b>	<b>0,864</b>	<b>0,760</b>	<b>1,266</b>	<b>0,991</b>	<b>1,096</b>

Os valores de  $\bar{y}$  e  $s$  representam o valor da média e do desvio-padrão para a amostra experimental obtida. E, o valor  $cv$  representa o coeficiente de variação, que corresponde ao desvio padrão a dividir pela média, multiplicado por 100.

Aos valores de cada ensaio, ao longo de 20 segundos, presentes na Tabela 4.2 foi efectuado um teste à normalidade e à homogeneidade de variâncias, utilizando o programa *Statistical Package for the Social Sciences* (SPSS). Se todos os ensaios apresentarem distribuição normal e variâncias homogêneas aplica-se um teste paramétrico. Caso contrário, tem que se recorrer a testes não-paramétricos. No entanto, é preferível a utilização de testes paramétricos, uma vez que, de um modo geral, são mais potentes (Maroco, 2007). O resultado obtido pelo SPSS para o teste à normalidade e à homogeneidade de variâncias é apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - *Output* do SPSS para o teste à normalidade e homogeneidade de variâncias de todos os ensaios de volume de gota programado equivalente a 15  $\mu\text{L}$ .

Teste à Normalidade							
Ensaio		Kolmogorov-Smirnov <sup>a</sup>			Shapiro-Wilk		
		Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
TI (mN/m)	1	,159	20	,200*	,934	20	,186
	2	,164	20	,164	,926	20	,131
	3	,098	20	,200*	,977	20	,897
	4	,148	20	,200*	,919	20	,096
	5	,202	20	,032	,849	20	,005
	6	,096	20	,200*	,964	20	,618
	7	,171	20	,126	,918	20	,090
	8	,085	20	,200*	,974	20	,829
	9	,122	20	,200*	,955	20	,441
	10	,119	20	,200*	,968	20	,722
Teste à Homogeneidade de Variâncias							
				Levene Statistic	df1	df2	Sig.
TI (mN/m)	Based on Mean			3,336	9	190	,001
	Based on Median			3,209	9	190	,001
	Based on Median and with adjusted df			3,209	9	143,518	,001
	Based on trimmed mean			3,363	9	190	,001

a. Lilliefors Significance Correction

\*. This is a lower bound of the true significance

O SPSS verifica a normalidade através de dois métodos: Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk, cujos resultados podem ser observados na Tabela 4.3. O primeiro método é utilizado para amostras grandes (que consideramos ser maiores que 30), enquanto, o segundo é mais apropriado para amostras mais pequenas. As colunas designadas por “Statistic”, “df” e “Sig.” contêm os valores da estatística de teste (de acordo com o método utilizado), o número de observações e a probabilidade de significância de teste (*p-value*), respectivamente.

Dado que o número de leituras fornecido é pequeno (20), decidimos testar a normalidade através do método de Shapiro-Wilk. Deste modo, tendo estabelecido como nível de significância ( $\alpha$ ), o valor de 0,05 e, sabendo que quando  $p\text{-value} < \alpha$  se rejeita a hipótese nula (normalidade da distribuição). Analisando a Tabela 4.3 verifica-se que apenas no caso do ensaio 5 não podemos considerar a distribuição normal.

Para verificar a homogeneidade das variâncias entre todos os ensaios, o SPSS utiliza o teste de Levene calculado a partir da média (“Based on mean”), da mediana (“Based on median”), da mediana corrigida pelo facto de se estar a utilizar uma amostra e não uma população inteira (“Based on Median and with adjusted df”), e pela média aparada (“Based on trimmed mean”). As colunas denominadas por “Levene Statistic”, “df1”, “df2” e “Sig.” contêm os valores da estatística do teste de Levene, os graus de liberdade dos factores utilizados no teste (ensaios), os graus de liberdade dos valores da tensão interfacial e a probabilidade de significância de teste ou *p-value*, respectivamente.

Através deste teste conclui-se que não podemos considerar que as variâncias populacionais são homogêneas, uma vez que *p-value* (0,01) é menor  $\alpha$  (0,05).

Face ao resultado dos testes de normalidade e homogeneidade de variâncias conclui-se que não é possível utilizar um teste paramétrico, para a comparação entre os resultados de todos os ensaios realizados, com volume da gota equivalente a 15  $\mu\text{L}$ .

Para comparação de populações a partir de duas ou mais amostras emparelhadas, o método não-paramétrico a utilizar é o teste ou ANOVA de Friedman. Cujo resultado auferido através do SPSS é o seguinte.

Tabela 4.4 - *Output* do SPSS para o teste de Friedman a todos os ensaios com volume de gota equivalente a 15  $\mu\text{L}$ , no momento B.

<b>N</b>	20
<b>Chi-Square</b>	103,163
<b>df</b>	9
<b>Asymp. Sig.</b>	,000



A Tabela 4.4 apresenta o valor de *p-value* (“Asymp. Sig.”) calculado por aproximação ao Qui-quadrado (“Chi-Square”), obtido pelo teste de Friedman, para comparação das 20 leituras (“N”) efectuadas nos 10 ensaios (“df” são os graus de liberdade = 10-1). Sendo o valor de *p-value* igual a zero, e como tal é menor que o grau de significância estabelecido (0,05), pode-se concluir que os ensaios apresentam diferenças entre si.

Para comparar os ensaios realizados, estes foram representados sob a forma de diagrama de extremos e quartis, ou caixa-de-bigodes. Na Figura 4.4 apresenta-se o diagrama, obtido através do SPSS, para todos os ensaios efectuados para o volume 15.

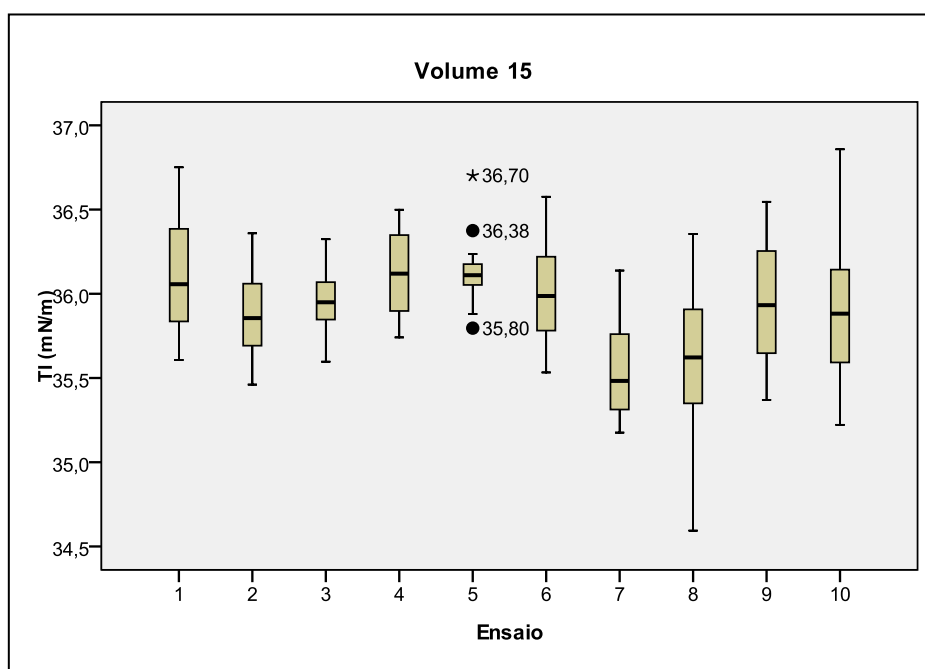


Figura 4.4 – Distribuição da tensão interfacial ao longo de cada ensaio com volume de gota equivalente a 15  $\mu\text{L}$ .

Analisando a Figura 4.4, verifica-se que o ensaio 5 apresenta três valores considerados *outliers*. Estes valores estão representados por dois pontos e um asterisco, sendo considerados *outliers* moderados e severos, respectivamente. A linha a negrito representa a mediana (ou 2º Quartil), enquadrada entre o 1º Quartil (extremo inferior da caixa) e o 3º Quartil (extremo superior da caixa). As barras inferiores e superiores caracterizam, respectivamente o mínimo e o máximo das distribuições.

A partir desta figura apenas se pode apurar que existem diferenças entre os diversos ensaios, nomeadamente ao nível de valores máximos, mínimos e quartis (estando aqui incluída a mediana). Apesar das oscilações de comportamento das distribuições, as medianas estão compreendidas entre 35,5 e 36,1 mN/m, um intervalo que poderá ser considerado relativamente reduzido.

Além do diagrama de extremos e quartis, e na tentativa de obter mais informação acerca das diferenças entre os ensaios, compararam-se vários ensaios 2 a 2, para os 20 segundos (comparação segundo a segundo), fazendo um diagrama de dispersão e calculando o coeficiente de correlação intraclassa ( $CCI$ ), através do SPSS.

Para verificar a igualdade entre ensaios, através do diagrama de dispersão, traçou-se uma recta  $x = y$  (bissectriz do quadrante) e, caso os pontos se encontrassem nesta recta, considerava-se que os ensaios eram idênticos.

Dependendo do valor obtido para o  $CCI$ , considerava-se uma reprodutibilidade, entre ensaios, pobre, satisfatória e excelente para valores menores que 0,4, entre 0,4 e 0,75 e maiores que 0,75, respectivamente (Pinto *et al*, 2009)

Efectuando a análise do  $CCI$  e do diagrama de dispersão para cada dois ensaios, verificou-se que em alguns ensaios a nuvem de pontos no gráfico de dispersão se situava na bissectriz do quadrante, ao qual correspondia um valor do  $CCI$  elevado, enquanto noutros casos o resultado não era razoável, pois em torno da recta  $x = y$  a dispersão de pontos era grande e, conseqüentemente, o valor do  $CCI$  muito pequeno.

De modo a exemplificar o que foi descrito, apresenta-se, na Figura 4.5, apenas duas comparações representativas de um caso de concordância e outro de discordância entre ensaios, uma vez que o volume de resultados é bastante grande e não é possível a exposição de todos.

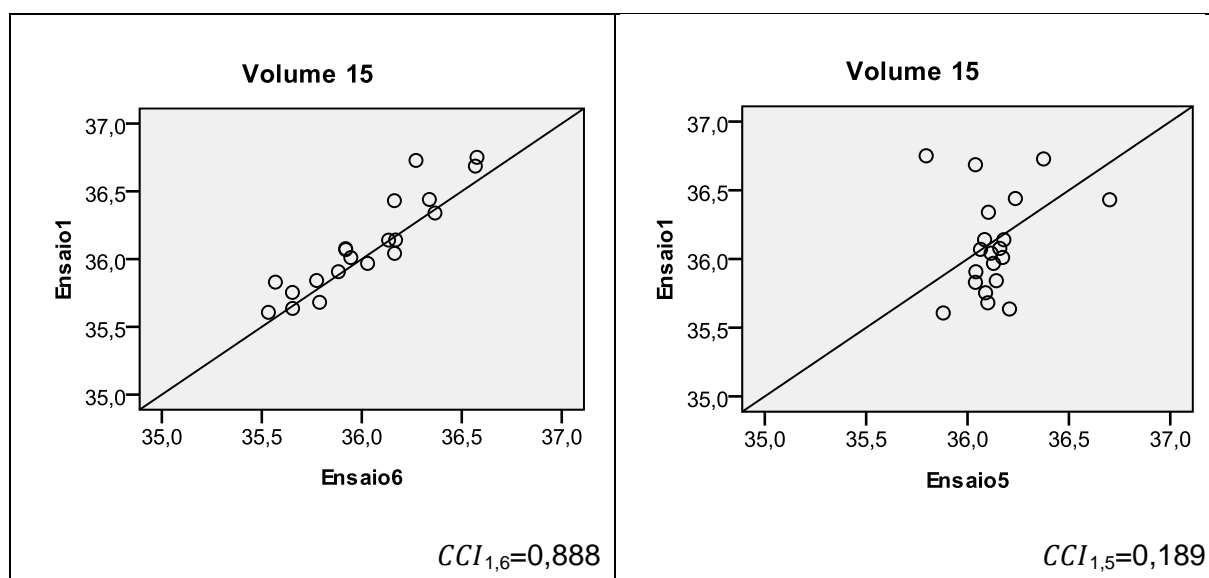


Figura 4.5 – Tensão interfacial do ensaio 1 em função da tensão interfacial do ensaio 6 (esquerda) e do ensaio 5 (direita), segundo a segundo, e respectivos  $CCI$ 's.

Esta análise foi efectuada também para os restantes volumes estudados e as conclusões tiradas são semelhantes para todos eles, o que corresponde à existência de variações oscilatórias e não sistemáticas da tensão interfacial durante os primeiros 20 segundos em análise.

Para além deste estudo, foi também determinado o coeficiente de variação ( $cv$ ) para todos os ensaios de todos os volumes estudados, cujos valores foram muito pequenos (inferiores a 1,8%), o que se traduz numa repetibilidade de resultados bastante boa para o equipamento em estudo. O maior  $cv$  obtido foi de 1,76%, no ensaio 6 do volume de gota equivalente a 35  $\mu\text{L}$ , e o menor foi de 0,10%, no ensaio 2 do volume de gota equivalente a 30  $\mu\text{L}$ .

Tendo em conta os resultados obtidos, na comparação de todas as leituras efectuadas pelo tensiómetro, para cada ensaio, a elevada repetibilidade do equipamento, e sabendo que muitos aparelhos apenas fornecem o resultados médios das medições de cada ensaio realizado, optou-se por considerar apenas os resultados médios de cada ensaio, na comparação entre os diferentes volumes, comprovando que a sugestão dada pelo manual do equipamento (de considerar uma média dos primeiros 20 segundos) é a melhor opção.

Como já foi referido, nos gráficos da Figura 4.1 estão presentes todos os ensaios realizados para cada volume de gota, sendo cada valor resultante da média dos primeiros 20 segundos, por conseguinte, também os *outliers* estão representados. Nos gráficos da Figura 4.2, os valores médios apresentados (correspondentes à média dos dez ensaios realizados para cada volume de gota e apresentados na Figura 4.1) foram determinados desprezando já os *outliers* detectados na Figura 4.1.

Os métodos utilizados na presente dissertação, para a identificação de valores *outliers*, foram o critério de Chauvenet e o diagrama de extremos e quartis. O critério de Chauvenet só pode ser usado uma vez e em resultados que sigam uma distribuição normal, e pressupõe que um dado deve ser rejeitado caso a possibilidade de se obter o desvio-padrão relativo a esse dado seja menor que  $1/(2n)$ , sendo  $n$  o tamanho da amostra (Coleman e Steele, 2009). A partir do diagrama de extremos e quartis não existe a necessidade de normalidade, e classifica os *outliers* em moderados e extremos como já foi visto na Figura 4.4.

Uma vez que o critério de Chauvenet é um teste paramétrico, e como tal é mais potente, sempre que possível, este método será utilizado em detrimento do critério utilizado no diagrama de extremos e quartis (Maroco, 2007).

Como já foi referido, o teste à normalidade foi efectuado no SPSS. Posteriormente, apresenta-se o *p-value* gerado pelo programa, pelo método de Shapiro-Wilk (pois para cada volume foram realizados 10 ensaios), para os ensaios realizados após a primeira (momento A) e quarta (momento B) reparação da bureta automática. Para a realização do teste, foi desprezado, à partida, o primeiro ensaio do volume 10, pois o valor da tensão interfacial era muito distante dos outros. As tabelas contendo os valores médios de cada ensaio, para cada volume, encontram-se no Anexo F.1.

Tabela 4.5 - Teste de Shapiro-Wilk à normalidade de cada volume de gota, para os ensaios realizados após a primeira (A) e quarta (B) reparação da bureta automática.

$V_B$ ( $\mu\text{L}$ )		10	15	20	25	30	35	40	43
<i>p-value</i>	<b>Momento A</b>	0,171	0,331	0,672	<b>0,010</b>	<b>0,023</b>	0,924	<b>0,000</b>	0,091
	<b>Momento B</b>	0,182	0,154	0,483	0,088	0,885	0,967	0,216	0,286

Analisando a Tabela 4.5, constata-se que no momento B todos os volumes estudados apresentam distribuição normal, enquanto no momento A os volumes 25, 30 e 40 não apresentam normalidade. Apenas para estes três volumes, a identificação de *outliers* será efectuada através do diagrama de extremos e quartis, enquanto para os restantes será utilizado o critério de Chauvenet.

Sempre que um valor da tensão interfacial irregular, *outlier*, é detectado, é também eliminado, juntamente com os outros parâmetros calculados pelo tensiómetro correspondentes a esse valor, sendo que para o cálculo das médias finais e respectivas incertezas esses valores não são contabilizados. Ou seja, para cada volume foram efectuados 10 ensaios, em cada ensaio, com interesse para a explicação científica dos resultados, foram determinados a tensão interfacial ( $\gamma$ ), o volume da gota ( $V$ ), a área da gota ( $A_G$ ) e o factor forma ( $\beta$ ). Supondo que, por exemplo, o valor de  $\gamma$ , do primeiro ensaio, do volume 10, é um *outlier*, os valores dos restantes parâmetros para este ensaio são desprezados. Assim sendo, como valores finais, para cada volume, tem-se uma média de nove ensaios e não de dez.

Após análise de todos os ensaios, para os momentos A e B, identificaram-se como *outliers* os seguintes ensaios:

Tabela 4.6 - Identificação dos *outliers* em cada volume, para os momentos A e B.

$V_B$ ( $\mu\text{L}$ )	10	15	20	25	30	35	40	43
<b>Momento A</b>	Ensaio 2	-	-	Ensaio 2	Ensaio 1	-	Ensaio 1	Ensaio 2
<b>Momento B</b>	Ensaio 9	Ensaio 7	Ensaio 1	Ensaio 4	-	-	Ensaio 1	-

A determinação dos *outliers*, assim como o cálculo das incertezas são descritos no Anexo F.1. Na Tabela 4.7 apresentam-se os valores médios dos parâmetros representados nos gráficos da Figura 4.2, acrescidos da respectiva incerteza e o coeficiente de variação.

Tabela 4.7 - Valores finais de volume da gota, tensão interfacial, factor forma e área da gota, para o momento A e B.

$V_B$ ( $\mu\text{L}$ )	Parâmetro	Momento A		Momento B	
		Valor	$cv$ (%)	Valor	$cv$ (%)
10	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$9,49 \pm 0,09$	1,16	$9,73 \pm 0,09$	1,25
	$\gamma$ (mN/m)	$31,01 \pm 0,62$	2,39	$36,65 \pm 0,07$	0,24
	$\beta$	$0,0677 \pm 0,0013$	2,25	$0,0584 \pm 0,0004$	0,91
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$21,34 \pm 0,15$	7,27	$21,75 \pm 0,14$	2,76
15	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$14,09 \pm 0,22$	2,16	$14,43 \pm 0,22$	1,98
	$\gamma$ (mN/m)	$31,94 \pm 0,79$	3,44	$35,96 \pm 0,12$	0,44
	$\beta$	$0,0844 \pm 0,0019$	3,17	$0,0764 \pm 0,0009$	1,48
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$27,99 \pm 0,35$	6,34	$28,35 \pm 0,31$	1,53
20	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$18,95 \pm 0,08$	0,59	$19,33 \pm 0,07$	0,44
	$\gamma$ (mN/m)	$33,97 \pm 0,37$	1,53	$35,68 \pm 0,09$	0,33
	$\beta$	$0,0956 \pm 0,0010$	1,43	$0,0925 \pm 0,0003$	0,48
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$34,29 \pm 0,10$	2,96	$34,56 \pm 0,08$	1,06
25	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$23,56 \pm 0,11$	0,59	$24,04 \pm 0,06$	0,34
	$\gamma$ (mN/m)	$34,04 \pm 0,12$	0,47	$35,41 \pm 0,06$	0,23
	$\beta$	$0,1090 \pm 0,0007$	0,80	$0,1066 \pm 0,0002$	0,18
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$39,69 \pm 0,11$	5,54	$40,06 \pm 0,08$	1,75
30	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$27,93 \pm 0,11$	0,51	$29,23 \pm 0,06$	0,30
	$\gamma$ (mN/m)	$34,08 \pm 0,05$	0,21	$35,61 \pm 0,04$	0,14
	$\beta$	$0,1208 \pm 0,0004$	0,41	$0,1194 \pm 0,0002$	0,19
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$44,47 \pm 0,12$	4,41	$45,74 \pm 0,07$	1,65
35	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$32,56 \pm 0,13$	0,56	$33,89 \pm 0,06$	0,23
	$\gamma$ (mN/m)	$34,22 \pm 0,05$	0,20	$35,45 \pm 0,06$	0,24
	$\beta$	$0,1320 \pm 0,0003$	0,33	$0,1311 \pm 0,0003$	0,27
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$49,32 \pm 0,14$	3,12	$50,58 \pm 0,06$	5,66
40	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$39,23 \pm 0,24$	0,80	$39,32 \pm 0,07$	0,23
	$\gamma$ (mN/m)	$35,67 \pm 0,06$	0,20	$35,36 \pm 0,05$	0,19
	$\beta$	$0,1422 \pm 0,0007$	0,60	$0,1436 \pm 0,0003$	0,26
	$A$ ( $\text{mm}^2$ )	$55,92 \pm 0,23$	4,28	$55,94 \pm 0,07$	2,51
43	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$41,20 \pm 0,47$	1,47	$42,17 \pm 0,26$	0,85
	$\gamma$ (mN/m)	$35,08 \pm 0,06$	0,23	$35,35 \pm 0,06$	0,23
	$\beta$	$0,1486 \pm 0,0008$	0,70	$0,1496 \pm 0,0005$	0,46
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$57,81 \pm 0,45$	10,50	$58,65 \pm 0,25$	7,16

Pela análise desta tabela, verifica-se que, de um modo geral, os coeficientes de variação são maiores no momento A do que no momento B, o que permite inferir que a repetibilidade de resultados é superior no momento B.

Após retirar os *outliers*, e visando a comparação entre o momento A e B, para cada volume seleccionado, foi testada novamente a normalidade e a homogeneidade de variâncias das variáveis volume. No que diz respeito à normalidade constatou-se que, tanto no momento A, como no momento B, todos os volumes examinados apresentavam distribuição normal. Em relação às homogeneidades das variâncias entre o momento A e B, apurou-se que as variâncias dos volumes 10, 15, 20 e 25 não são homogêneas, enquanto as restantes são. Os resultados obtidos pelo SPSS para ambos os testes encontram-se no Anexo F.1.

Para testar a igualdade entre os valores médios das tensões interfaciais, obtidos para cada volume, nos momentos A e B, foi utilizado o teste t-Student., uma vez que é um teste apropriado para duas amostras independentes com distribuição normal e, além disso, o programa estatístico SPSS fornece duas estatísticas de teste, uma para casos em que se verifica a homogeneidade de variâncias e, outra para os casos em que este critério não se verifica. Em todos os casos verificados, o *p-value* obtido foi zero, logo, não se pode considerar igualdade das médias entre o momento A e B para todos os volumes. Estes resultados encontram-se no Anexo F.1.

Contudo, analisando visualmente a Figura 4.1, e comparando os valores da tensão interfacial entre os momentos A e B, presentes na Tabela 4.7, pode-se constatar que os volumes 40 e 43 são os que mais se aproximam, sendo, no entanto, a menor diferença entre os valores da tensão interfacial ( $|\gamma_A - \gamma_B| = 0,27$  mN/m), atingida aquando da realização dos ensaios com um volume de gota aproximadamente igual a 43  $\mu$ L. Face a estas constatações, decidiu-se que para os estudos seguintes o volume da gota seria então 43  $\mu$ L.

#### **4.2. Análise da Repetibilidade e da Reprodutibilidade dos Resultados para volume 43**

Nesta secção apresentamos um estudo da reprodutibilidade dos resultados obtidos a partir do tensiómetro da KSV, CAM 101 para o volume da gota de tolueno aproximadamente igual a 43  $\mu$ L. Para isso, foram realizados 60 ensaios, aos quais se juntou os 10 ensaios realizados para o estudo da variação do volume da gota, para o referido volume após a quarta reparação da bureta automática (momento B). Estes ensaios foram realizados no mês de Julho, à temperatura de 20,0°C. E, como para se estudar a reprodutibilidade tem

que se variar, pelo menos, o tempo entre medições, no mês de Outubro foram realizados mais 70 ensaios, nas mesmas condições de operação e após mais duas irregularidades verificadas na bureta automática. Os ensaios realizados em Julho e Outubro serão denominados de 1º e 2º Grupo de Ensaios, respectivamente.

Relativamente à repetibilidade, esta foi avaliada a partir do coeficiente de variação, tal como anteriormente, obtido para cada grupo de ensaios, dado que este parâmetro requer constância de condições, não sendo assim uma comparação entre os dois grupos de ensaios, mas sim uma comparação entre os ensaios de cada grupo.

Em primeiro lugar, tal como foi feito na variação do volume da gota, analisaram-se os resultados fornecidos pelo tensiómetro, ao longo dos 20 segundos. Esta análise foi efectuada utilizando o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis, para a igualdade das medianas (no caso de simetria nos dados a média é igual à mediana), em cada um dos grupos de ensaios, olhando às medidas da tensão interfacial obtidas segundo a segundo. As amostras foram consideradas não emparelhadas, ou seja, sem ter em conta em que segundo foram obtidos os valores (ignorar o tempo). Caso o tempo fosse importante, ou seja, no caso de se comparar ensaios segundo a segundo então teria que se considerar amostras emparelhadas, e o teste a utilizar seria o de Friedman. Contudo, pensamos que neste caso se pode assumir que as amostras são independentes (os valores da tensão interfacial independentes do tempo, em cada ensaio, como comprovado na página 63). Na Tabela 4.8 apresentam-se os resultados obtidos pelo SPSS para o teste de Kruskal-Wallis.

Tabela 4.8 - Teste de Kruskal-Wallis para o 1º e 2º Grupo de Ensaios.

	TI1 (mN/m)	TI2 (mN/m)
<b>Chi-Square</b>	1138,518	1036,956
<b>df</b>	69	69
<b>Asymp. Sig.</b>	,000	,000

As linhas designadas por “Chi-Square”, “df” e “Asymp. Sig.” representam o valor da estatística do teste, os graus de liberdade e a probabilidade de significância calculada assintoticamente ou *p-value*. Para ambos os casos, 1º e 2º Grupo de Ensaios (TI1 e TI2), os valores da tensão interfacial, de cada ensaio, como o valor de prova obtido é zero (*p-value* é zero e como tal menor que o grau de significância,  $\alpha$ ), não podemos afirmar que as medianas sejam iguais e consequentemente que os 2 grupos de ensaios sigam a mesma distribuição, ou seja, não conseguimos afirmar que os ensaios são repetíveis. .

Como não é possível aplicar um teste paramétrico para testar a igualdade entre os ensaios de cada grupo, pois nem todos os ensaios apresentam distribuição normal, analisam-se os resultados, seguidamente, recorrendo ao diagrama de extremos e quartis.

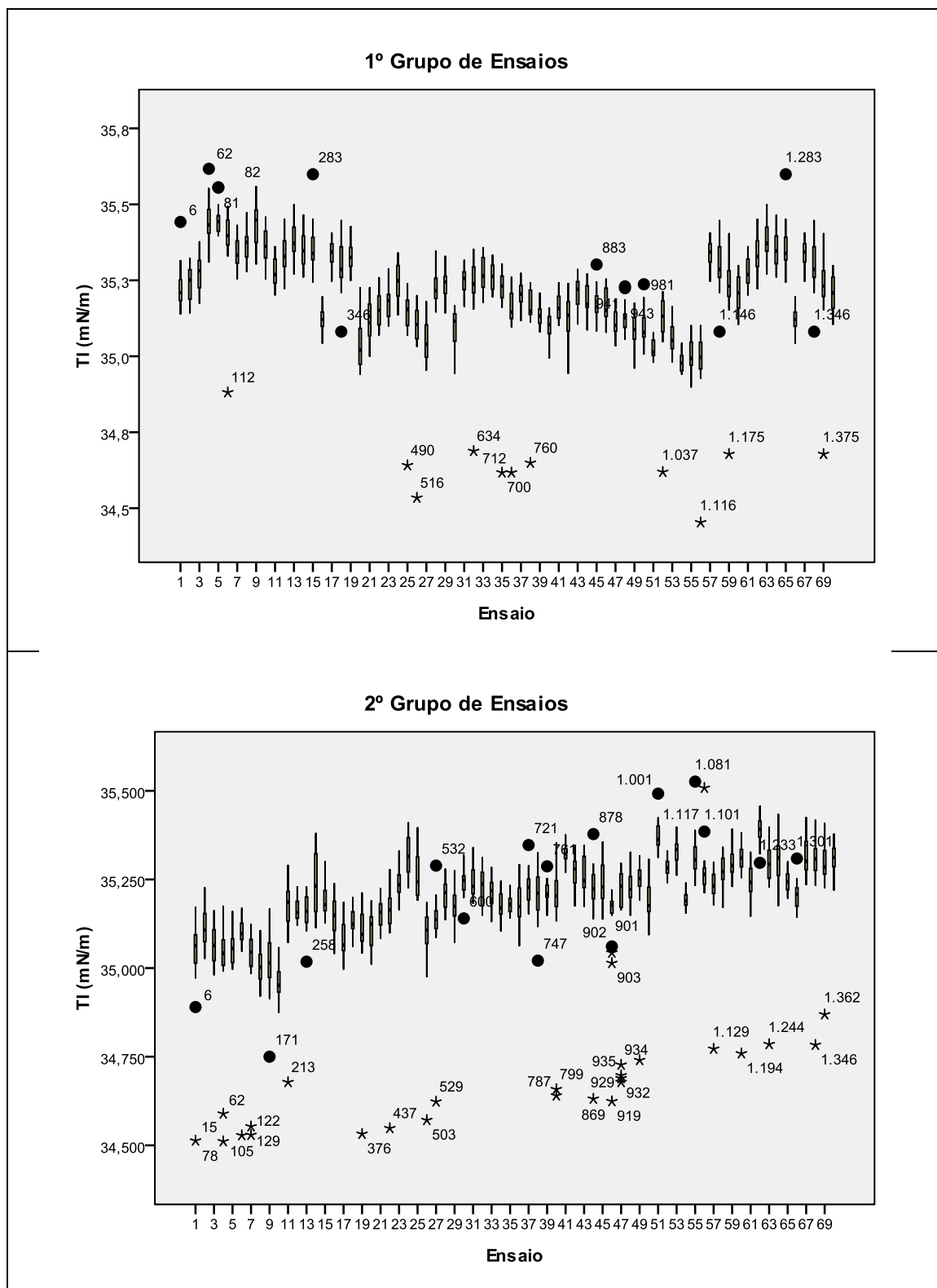


Figura 4.6 – Distribuição da tensão interfacial dos 70 ensaios realizados no 1º e 2º Grupo de ensaios.



Estes gráficos mostram que não é possível retirar muitas conclusões acerca dos resultados quando se tem em consideração todos os tempos para todos os ensaios. Consegue-se observar, por exemplo, que mesmo na presença de flutuações, a maioria das medianas se situa entre os valores de 35 e 35,5 mN/m, e que existem várias observações que são *outliers*, sendo o 2º Grupo de Ensaios aquele que apresenta a maior quantidade de valores irregulares.

Face aos resultados obtidos para todos os tempos e, tendo mais uma vez em conta que diversos aparelhos fornecem somente o resultado médio das medições de cada ensaio, passamos a analisar apenas os resultados médios dos 70 ensaios, do 1º Grupo de Ensaios, e dos 70 ensaios do 2º Grupo de Ensaios (considerando em cada ensaio todos os valores obtidos nos primeiros 20 segundo, ou seja, não retirando os *outliers* identificados na Figura 4.6).

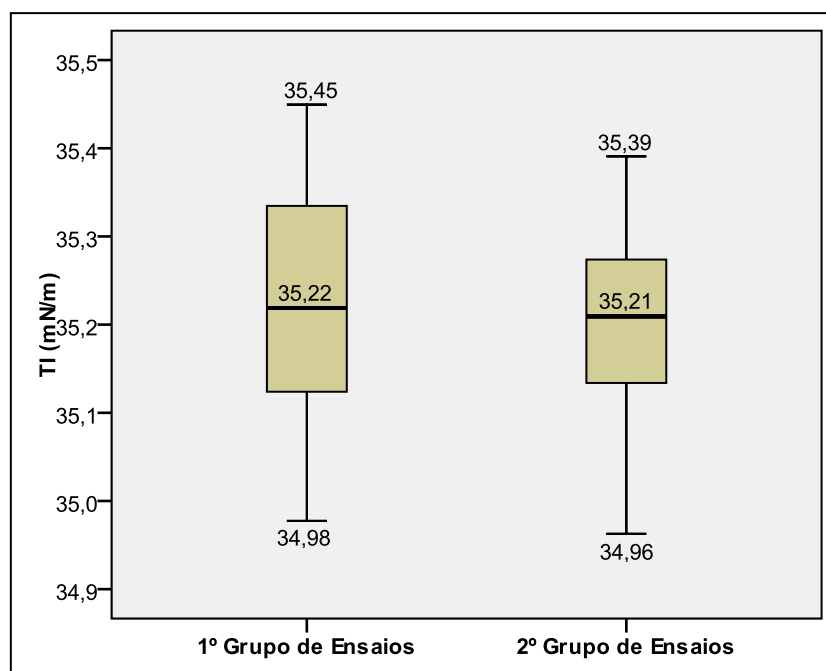


Figura 4.7 – Distribuição da tensão interfacial para o 1º e 2º Grupo de Ensaios.

Analisando a Figura 4.7 para o 1º e 2º Grupo de Ensaios, pode ver-se que os valores obtidos para as medianas são 35,22 e 35,21 mN/m, respectivamente. Tendo-se obtido como valores extremos de tensão interfacial 35,45 e 34,98 mN/m para o 1º Grupo, e para o 2º Grupo 35,39 e 34,96 mN/m. A partir desta figura também se pode observar a inexistência de *outliers*.

Fazendo uma análise estatística descritiva, aos dois grupos de ensaios, obtém-se, como se pode observar na Tabela 4.9, 35,22 e 35,20 mN/m para as médias do 1º e 2º grupo, respectivamente. Mais precisamente, sabe-se que as respectivas médias se encontram nos intervalos [35,19; 35,25] e [35,17; 35,22] mN/m com 95% de confiança.

Tabela 4.9 - *Output* do SPSS para a análise estatística descritiva a cada grupo de ensaios.

			Statistic	Std. Error
1º Grupo de Ensaios	Mean		35,21898	,014089
	95% Confidence Interval for Mean	Lower Bound	35,19088	
		Upper Bound	35,24709	
	5% Trimmed Mean		35,21968	
	Median		35,21885	
	Variance		,014	
	Std. Deviation		,117874	
	Minimum		34,977	
	Maximum		35,450	
	Range		,472	
	Interquartile Range		,212	
	Skewness		-,040	,287
	Kurtosis		-,821	,566
2º Grupo de Ensaios	Mean		35,19547	,011391
	95% Confidence Interval for Mean	Lower Bound	35,17275	
		Upper Bound	35,21819	
	5% Trimmed Mean		35,19765	
	Median		35,20930	
	Variance		,009	
	Std. Deviation		,095302	
	Minimum		34,963	
	Maximum		35,391	
	Range		,428	
	Interquartile Range		,140	
	Skewness		-,428	,287
	Kurtosis		-,291	,566

Tal como referido no início deste subcapítulo, a repetibilidade pode ser avaliada a partir do coeficiente de variação. Para o 1º e 2º Grupo de Ensaios o *cv* é 0,33% e 0,27%, respectivamente. Face a estes resultados, consideramos que os ensaios apresentam uma boa repetibilidade.

Já foi visto através do diagrama da Figura 4.7, que não existem *outliers*. Contudo, a verificação a partir de um método paramétrico é mais segura, então, de modo a identificar os *outliers* através do critério de Chauvenet, foi efectuado o teste à normalidade de cada grupo. A figura subsequente mostra o histograma relativo a cada grupo, com ajuste da curva normal, bem como o valor do *p-value* para o teste à normalidade, a partir do método de Kolmogorov-Smirnov (pois o número de ensaios é superior a 30), obtidos pelo SPSS.

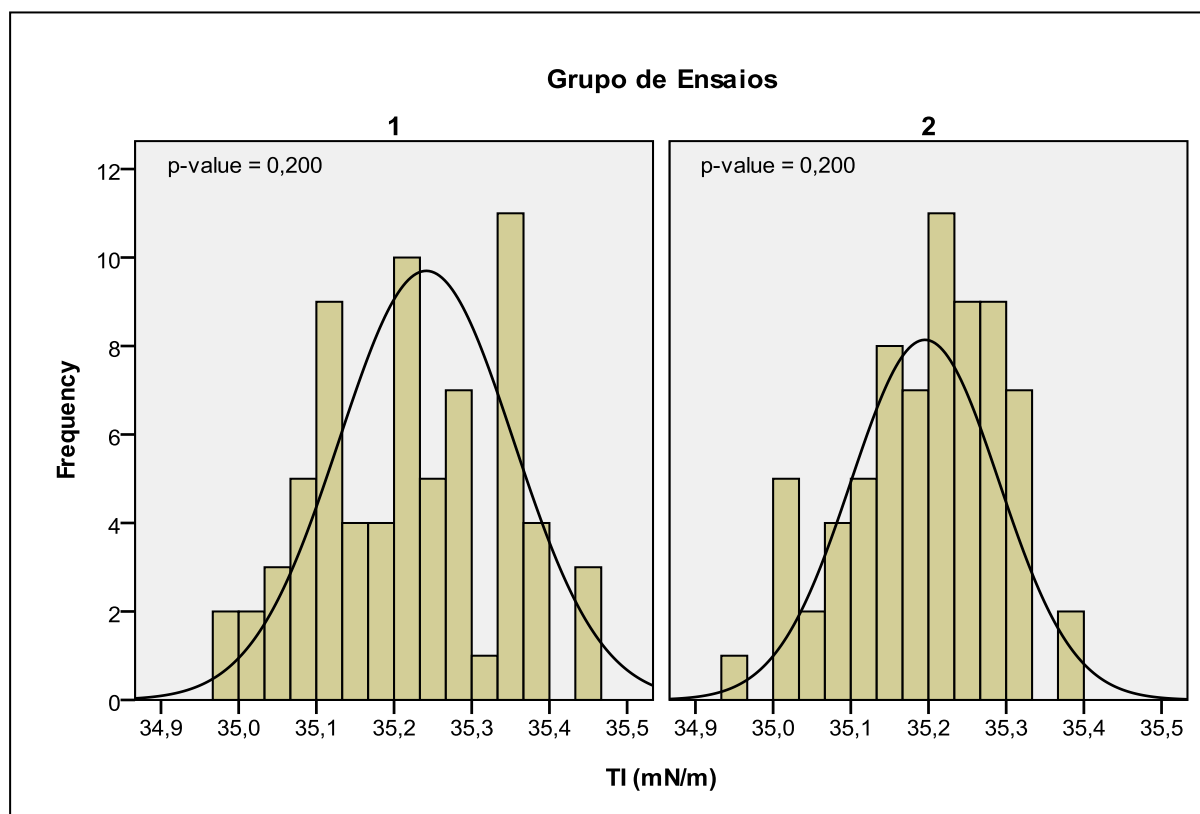


Figura 4.8 – Histograma da tensão interfacial com ajuste da curva normal e *p-value*, obtido a partir do teste de Kolmogorov-Smirnov à normalidade, para cada grupo de ensaios.

Pela análise desta figura, constata-se que ambas as distribuições se aproximam da distribuição normal, tanto pelo valor do *p-value*, que é superior a 0,05, como pela aproximação do histograma à curva normal.

Utilizando o critério de Chauvenet confirma-se a inexistência de *outliers*.

De forma a comparar melhor os 70 ensaios realizados para os dois grupos de ensaios, foi efectuado o teste *t-Student* para amostras independentes, uma vez que já se confirmou a normalidade de cada grupo e, é um método paramétrico que é válido para amostras com ou sem igualdade de variâncias. O resultado deste teste, obtido pelo SPSS (Anexo F.2), mostrou um *p-value* de 0,197, tanto para variâncias homogêneas como não homogêneas.

Dado que o valor de  $p$ -value é superior a 0,05, conclui-se que podemos considerar que as médias dos dois grupos são iguais.

Para avaliar a reprodutibilidade, os valores da tensão interfacial de ambos os grupos foram colocados por ordem crescente, uma vez que sendo amostras independentes não fazia sentido comparar por ordem de ensaio, mas sim pela proximidade entre os valores de  $\gamma$ . Após a ordenação das variáveis, realizou-se um gráfico de dispersão dos valores de  $\gamma$  obtidos no 1º Grupo de Ensaios em função dos valores do 2º Grupo de Ensaios, fazendo passar uma recta  $y = x$  pela origem. Esta representação encontra-se na Figura 4.9, juntamente com o valor do coeficiente de correlação intraclassa ( $CCI$ ).

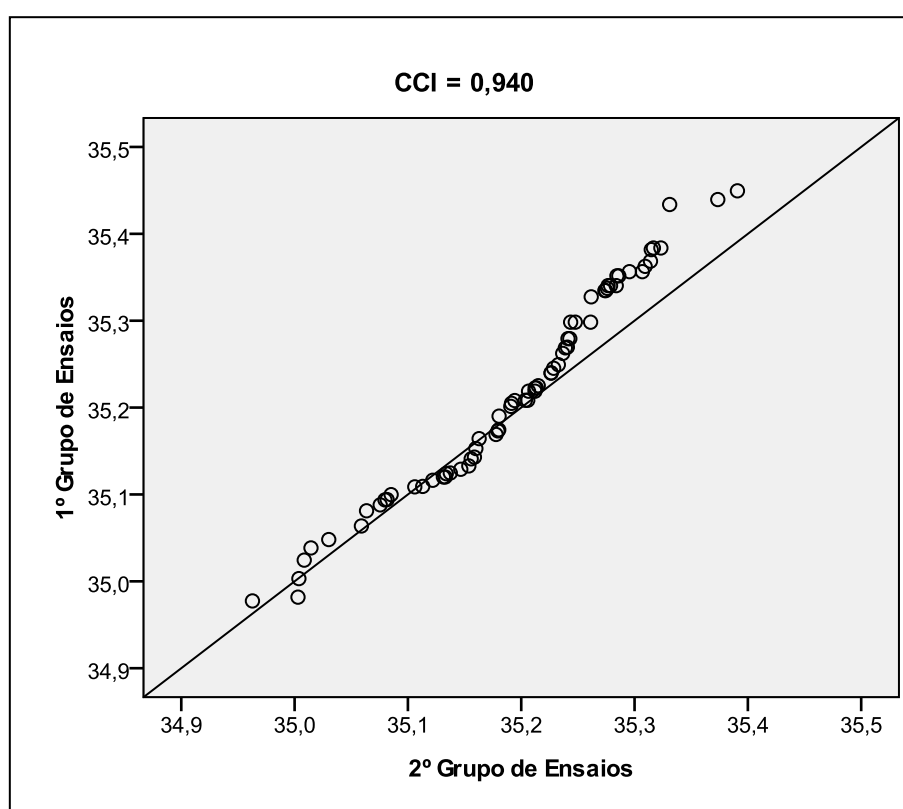


Figura 4.9 - Valores da tensão interfacial do 1º Grupo de Ensaios versus 2º Grupo de ensaios e valor de  $CCI$ .

Face a esta figura, pode-se concluir que os resultados são reprodutíveis, uma vez que os pontos de dispersão se situam próximos da bissectriz do quadrante. Além disso, ainda se pode afirmar que a reprodutibilidade é excelente, pois o valor do  $CCI$  é 0,940, superior a 0,75.

A concordância entre os ensaios do 1º e 2º Grupo foi ainda avaliada visualmente por meio do gráfico de Bland & Altman, para as variáveis ordenadas por ordem crescente. Os passos necessários para a realização deste gráfico encontram-se em anexo (Anexo F.2).

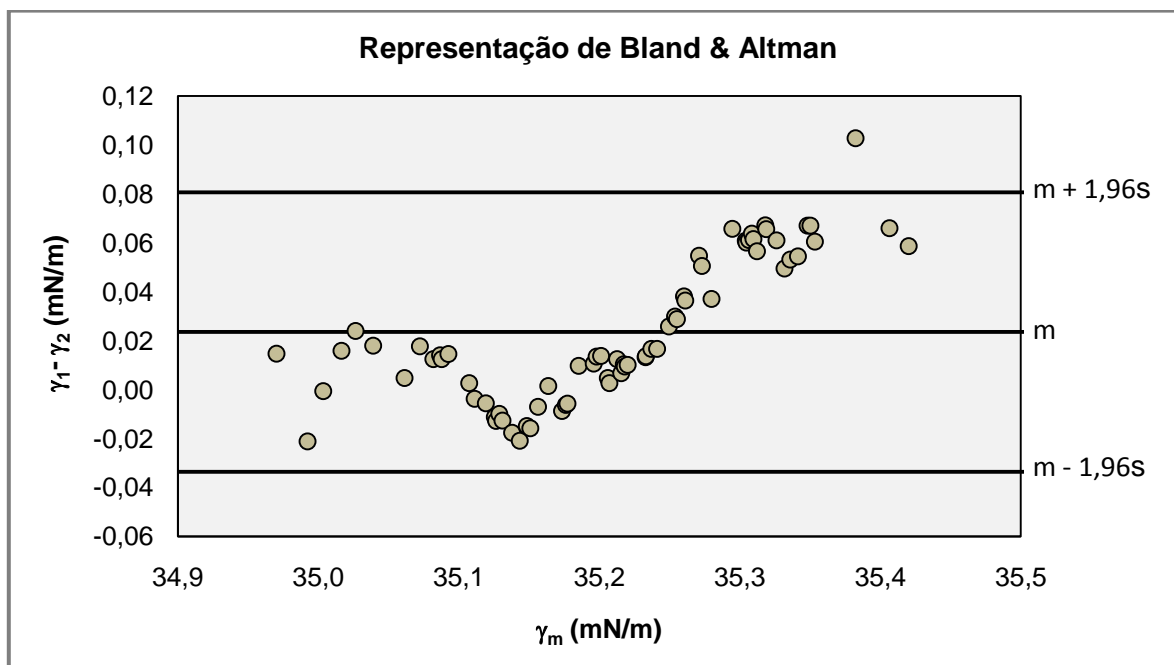


Figura 4.10 – Diferença entre os valores da tensão interfacial do 1º e 2º Grupo em função do valor de tensão interfacial médio dos dois grupos.

No gráfico,  $\gamma_m$  corresponde ao valor médio de tensão interfacial entre os ensaios do grupo 1 e 2, após ordenação da variável, enquanto  $m$  e  $s$  dizem representam a  $\bar{\gamma}$  e o desvio padrão, respectivamente, da diferença entre os valores de  $\gamma$  dos grupos 1 e 2.

Analisando o gráfico da Figura 4.10, observa-se que apenas um ponto se encontra fora dos limites estabelecidos por este método ( $m \pm 1,96s$ ), e como tal, pode-se concluir que existe boa concordância entre o 1º e o 2º Grupo de Ensaios, reforçando assim a elevada reprodutibilidade dos resultados.

Por fim, existe ainda outro modo de analisar a reprodutibilidade dos resultados, que consiste em comparar o valor médio de  $\gamma$  de cada grupo de ensaios, acrescido e decrescido do valor da respectiva incerteza. Estes valores correspondem ao intervalo de confiança calculado para cada grupo de ensaios, para 95% de confiança. Como já foi verificado anteriormente (Tabela 4.8) os valores médios de  $\gamma$  são 35,22 e 35,20 mN/m, para o 1º e 2º Grupo de Ensaios, respectivamente. E, a incerteza associada às medições de cada grupo são 0,03 e 0,02 mN/m. A Figura 4.11 representa esta análise.

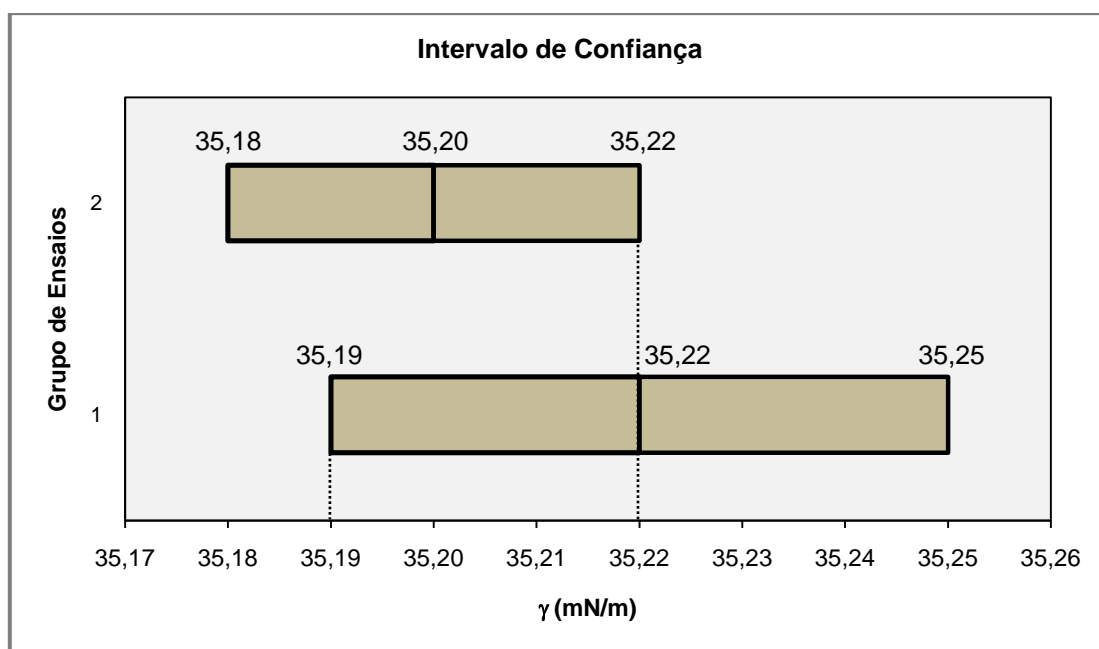


Figura 4.11 – Representação dos valores médios de  $\gamma$  e respectiva incerteza, para cada grupo de ensaios.

Observando a Figura 4.11, constata-se que no intervalo entre 35,19 e 35,22 mN/m, os intervalos de confiança de cada grupo de ensaios se sobrepõem. Como existe uma justaposição de ambos os grupos de ensaios, num intervalo referente ao valor médio de tensão aumentado ou diminuído da respectiva incerteza (na ordem das centésimas), infere-se a reprodutibilidade dos resultados obtidos pelo tensiómetro da KSV, modelo CAM 101.

### 4.3. Comparação da Tensão Interfacial do Sistema Água - Tolueno

Para uma melhor comparação dos valores de tensão interfacial, obtidos experimentalmente, com valores publicados na literatura, além dos 70 ensaios realizados com água e tolueno mutuamente saturados, apresentados no subcapítulo anterior para o 1º grupo, também foram realizados 30 ensaios com água e tolueno puros.

A Tabela 4.10 mostra a tensão interfacial entre a água e o tolueno, puros e mutuamente saturados, determinados no decorrer da experiência (dois primeiros valores) e retirados de trabalhos realizados por outros autores, para uma temperatura de 20,0°C.

Tabela 4.10 - Comparação dos valores da tensão interfacial entre a água e o tolueno, a 20,0°C.

$\gamma$ (mN/m)	Método	Observações	Referência Literária
<b>35,22±0,03</b>	Gota pendente	Água e tolueno mutuamente saturados	Determinados no presente trabalho
<b>36,11±0,05</b>	Gota pendente	Água e tolueno puros	
36	Gota pendente	Água e tolueno puros	Ito <i>et al</i> (1990)
35	Gota Pendente		Tangirala <i>et al</i> (2007)
35,1	Gota pendente	Água saturada com tolueno (temperatura ambiente)	Acevedo <i>et al</i> (2005)
35,2	Gota pendente		Saito <i>et al</i> (2007)
35,3	Gota pendente		Prokop <i>et al</i> (1996)
36,1	Expressão teórica	Água e tolueno puros	Girifalco e Good (1957)

Nos trabalhos realizados por Tangirala *et al* (2007), Saito *et al* (2007) e Prokop *et al* (1996), apenas existe referência ao método utilizado, não sendo claro se a água e tolueno eram utilizados puros ou saturados. Todavia, face aos valores obtidos por Acevedo *et al* (2005), em que a água estava saturada com tolueno e, no presente trabalho, onde a água e o tolueno se encontravam mutuamente saturados, pode-se concluir que pelo menos uma das substâncias se encontrava saturada, dado que os valores obtidos nestas condições se aproximam dos valores, para os quais não se conhecem as condições operatórias.

Ao analisar a Tabela 4.10 constata-se que o valor da tensão interfacial é sensível ao facto de se utilizar água e tolueno mutuamente saturados ou puros. Os vários trabalhos realizados mostram que quando se usa água e tolueno puros, o valor da tensão interfacial é aproximadamente 36 mN/m. No entanto, quando se utilizam as mesmas substâncias, mas saturadas mutuamente, este valor decresce (~35mN/m).

Pensamos que esta diminuição se deve à diminuição da diferença de massas volúmicas ( $\Delta\rho$ ) entre a água destilada e o tolueno, pois enquanto puras, estas substâncias apresentam uma queda de massa volúmica de 0,1314 kg/m<sup>3</sup>, mas se sofrerem saturação mútua, a diferença passa a ser de 0,1296 kg/m<sup>3</sup>. Outra contribuição para a diminuição da tensão interfacial, quando se utilizam as substâncias mutuamente saturadas em detrimento de substâncias puras, prende-se com a variação do factor forma ( $\beta$ ), que para as substâncias puras é de 0,1470, e para as saturadas é 0,1493.

Relativamente aos valores de tensão interfacial obtidos no presente trabalho, para água destilada e tolueno, mutuamente saturados e puros (35,22 e 36,11 mN/m), observa-se que são próximos dos valores encontrados na bibliografia, para as mesmas condições de utilização do sistema líquido-líquido. Assim, concluímos que os resultados obtidos através do tensiómetro utilizado são fiáveis.

#### 4.4. Estudo da Idade da Gota

Neste subcapítulo pretende-se avaliar o comportamento da tensão interfacial ao longo do tempo. Para tal, inicialmente, foram realizados 12 ensaios, durante 30 min, nos quais o tensiómetro registava as leituras de 1 em 1 minutos, com um volume de gota aproximadamente igual a 43  $\mu\text{L}$  e a uma temperatura de 20,0°C. Na Figura 4.12 estão representadas as médias dos ensaios em cada instante, após identificação e eliminação de *outliers*.

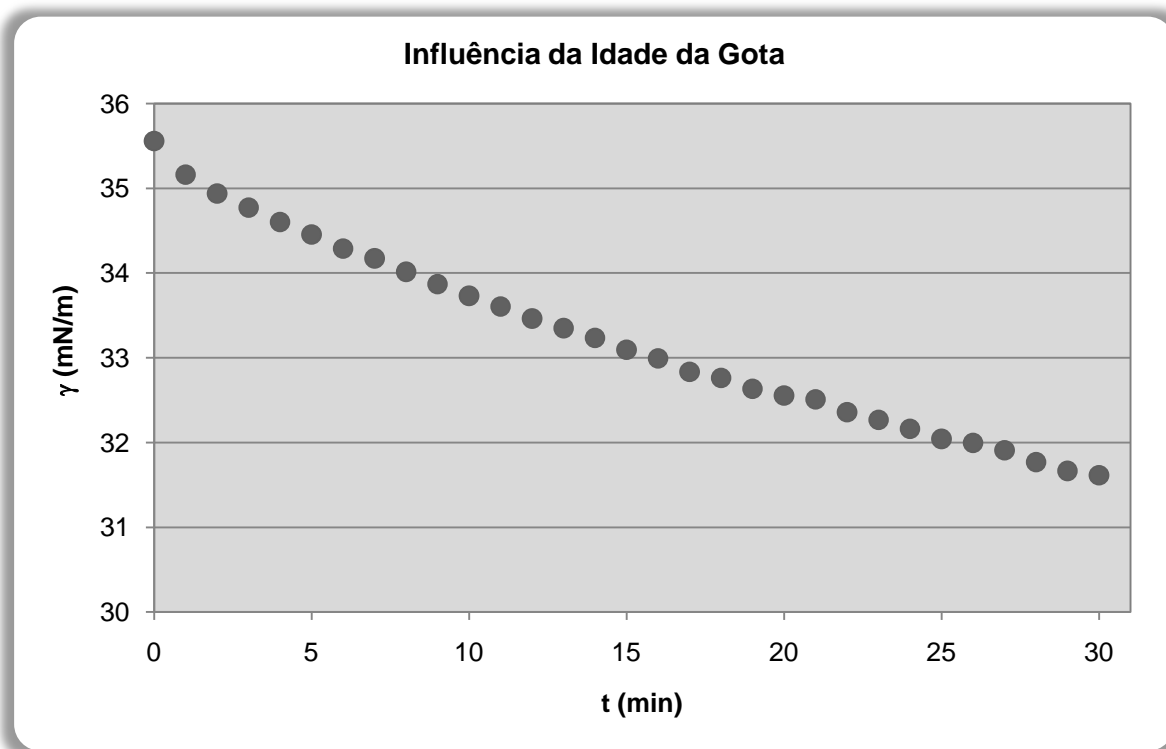


Figura 4.12 – Tensão interfacial entre água e tolueno mutuamente saturados em função do tempo, com volume de gota equivalente a 43  $\mu\text{L}$  ao longo de 30 minutos.

A Figura 4.12 mostra um decréscimo da tensão interfacial, entre a água e o tolueno, mutuamente saturados, à medida que a idade da gota aumenta, tal como aconteceu em experiências realizadas por Kutuzov *et al* (2007), Brugger *et al* (2008) e Degen *et al* (2009).



A partir do gráfico da Figura 4.12, pode ainda observar-se, que para o tempo estudado, a tensão interfacial entre a água e o tolueno não tende para um valor constante, contrariamente ao que acontece nos trabalhos experimentais publicados.

Face esta observação, realizaram-se mais 4 ensaios nas mesmas condições que os anteriores à excepção do tempo, que foi prolongado e registado de 5 em 5 minutos. Estes ensaios encontram-se na Figura 4.13.

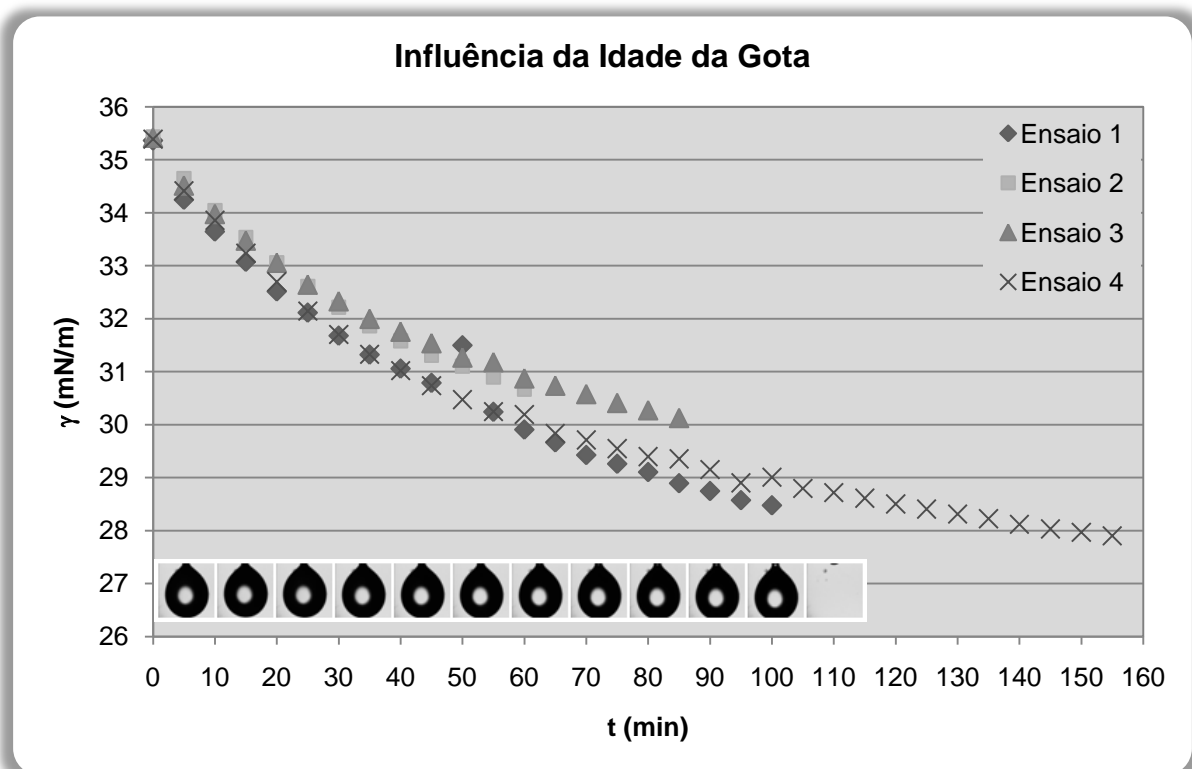


Figura 4.13 -Tensão interfacial entre água e tolueno mutuamente saturados em função do tempo, com volume de gota equivalente a 43  $\mu\text{L}$  ao longo de 155 minutos, e evolução da gota de tolueno para o 1º Ensaio.

Dos quatro ensaios representados no gráfico da Figura 4.13, apenas os Ensaio 1 e 4 correram normalmente. No decorrer dos restantes ensaios ocorreu um erro informático, aquando do ajuste efectuado pelo *software* à equação de Young-Laplace. Este erro pode dever-se à inconstância do método para este volume, pois a imagem da gota transpõe o campo visual, e como o *software* determina a tensão interfacial por aproximação numérica, é possível que em alguns momentos os pontos escolhidos para ajuste estejam fora do campo visual. O aparecimento deste erro levou a que os ensaios 2 e 3 terminassem mais cedo. O facto do ensaio 1 não terminar ao mesmo tempo que o 4 pode dever-se à mesa em que o equipamento está assente, pois não é anti-vibratória, e como a gota estava quase no momento de se soltar, uma pequena oscilação provocava o seu desprendimento.

No instante zero, todos os ensaios apresentam um valor de tensão interfacial aproximadamente igual a 35,4 mN/m, e à medida que o tempo passa vão se afastando, ficando os ensaios 2 e 3, e 1 e 4, mais próximos.

Em todos os ensaios as gotas de tolueno acabaram por se soltar. Na Figura 4.13 estão representadas as imagens da gota, de 10 em 10 minutos, desde o instante zero até ao momento em que se desprende da agulha (entre o minuto 100 e 110).

Como o ajuste à equação de Young – Laplace ocorreu normalmente apenas para um ensaio, apresentam-se de seguida, na Figura 4.14, 7 ensaios realizados nas mesmas condições que os anteriores, mas para um volume de gota equivalente a 40  $\mu\text{L}$ .

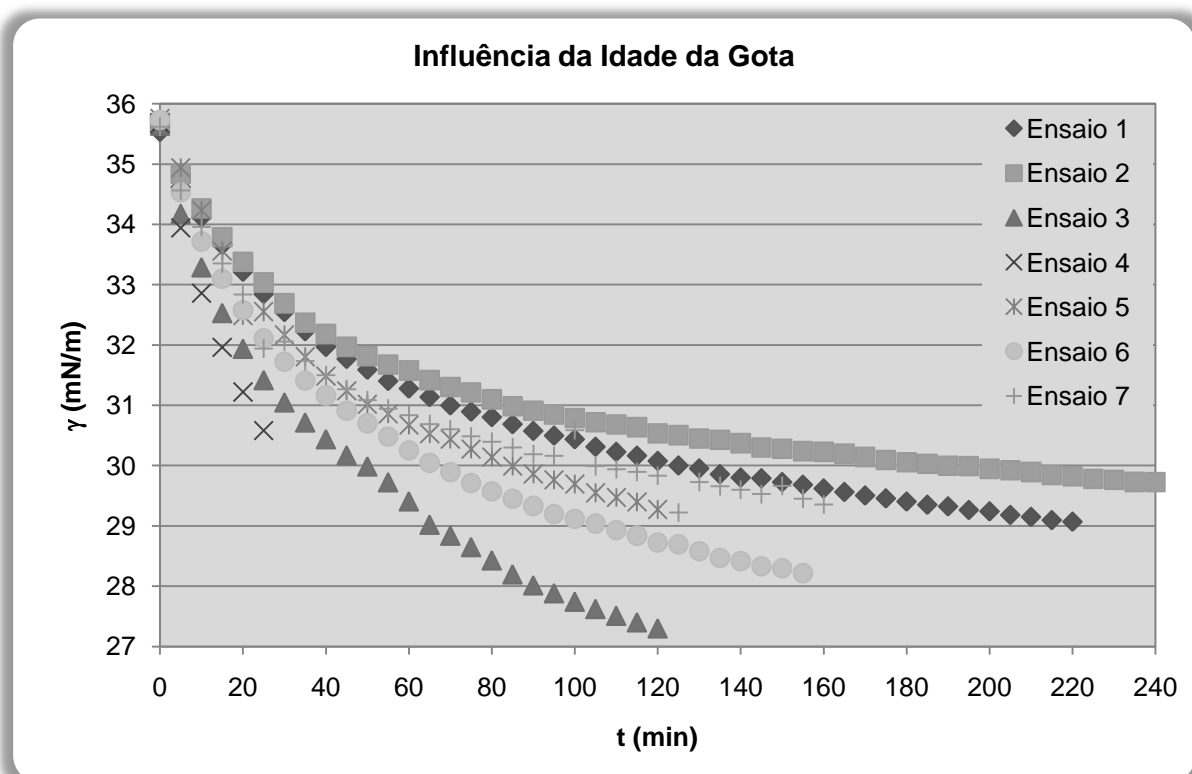


Figura 4.14 -Tensão interfacial entre água e tolueno mutuamente saturados em função do tempo, com volume de gota equivalente a 40  $\mu\text{L}$  ao longo de 240 minutos.

Nos ensaios expostos na Figura 4.14 não ocorreu nenhum erro informático, durante o ajuste à equação de Young-Laplace. O último ponto de cada ensaio representa o momento a partir do qual a gota de tolueno se solta da seringa.

Para volumes de gota aproximadamente iguais a 40 e 43  $\mu\text{L}$  a gota da substância menos densa acaba por se soltar, sendo que a gota com maior volume se desprende mais cedo. De modo a verificar se a gota se solta seja qual for o seu volume, foi realizado mais um ensaio, durante toda noite, nas mesmas condições que os anteriores, mas com um volume de gota inicial equivalente a 35  $\mu\text{L}$ .

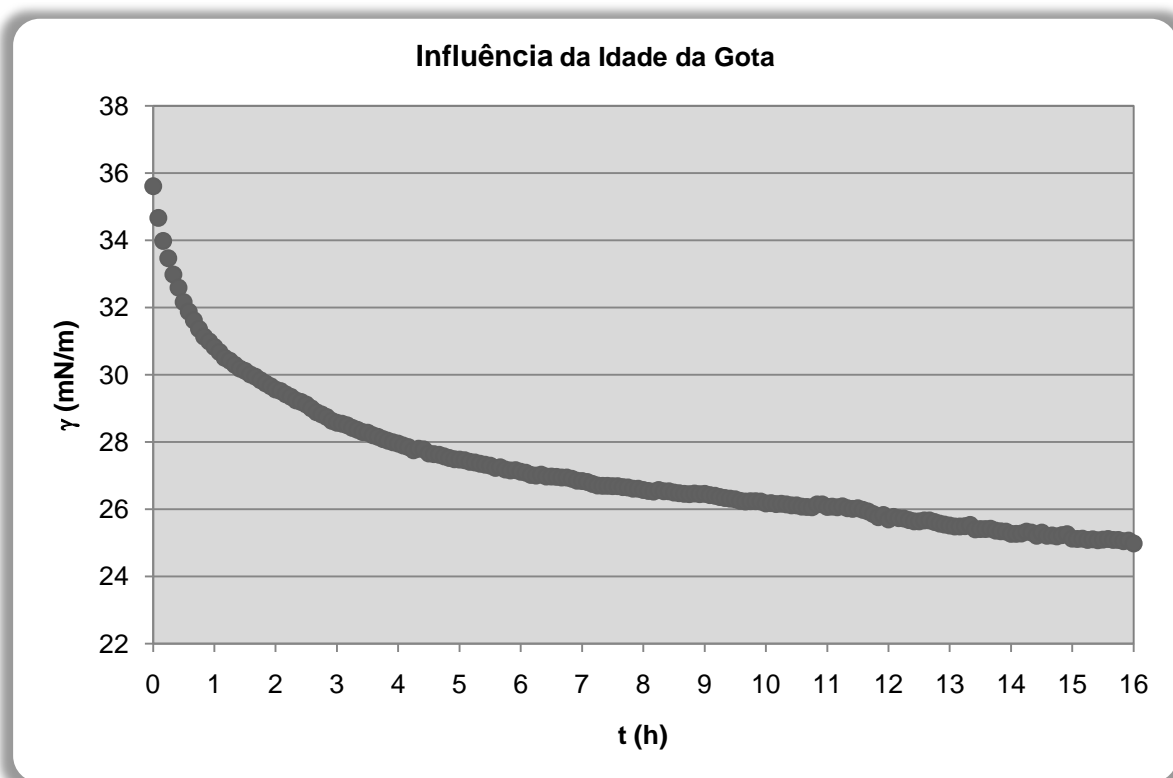


Figura 4.15 -Tensão interfacial entre água e tolueno mutuamente saturados em função do tempo, com volume de gota equivalente a 35  $\mu$ L ao longo de 16 horas.

Analisando a Figura 4.15 constata-se que a tensão interfacial tende para um valor de equilíbrio, aproximadamente aos 25 mN/m. Neste ensaio a gota de tolueno não se solta do capilar, podendo-se assim aferir que o desprendimento da gota depende do seu volume inicial. Este fenômeno deve-se possivelmente à gravidade, que para volumes de gota maiores, tem mais influência na sua forma, provocando o afastamento do perfil da gota da sua forma mais estável, a esfera. Para tamanhos maiores, a gota apresenta uma forma mais alongada e, a diferença de densidade entre os dois fluidos causa o desprendimento da gota de tolueno, por ascensão deste, uma vez que a sua densidade é menor e o capilar sendo em forma de gancho, a gota de tolueno fica virada para cima.

Para uma melhor compreensão da diminuição da tensão interfacial, com o aumento da idade da gota, apresenta-se, na Figura 4.16, a variação do volume da gota e do factor forma ao longo do tempo, para o ensaio representado na Figura 4.15.

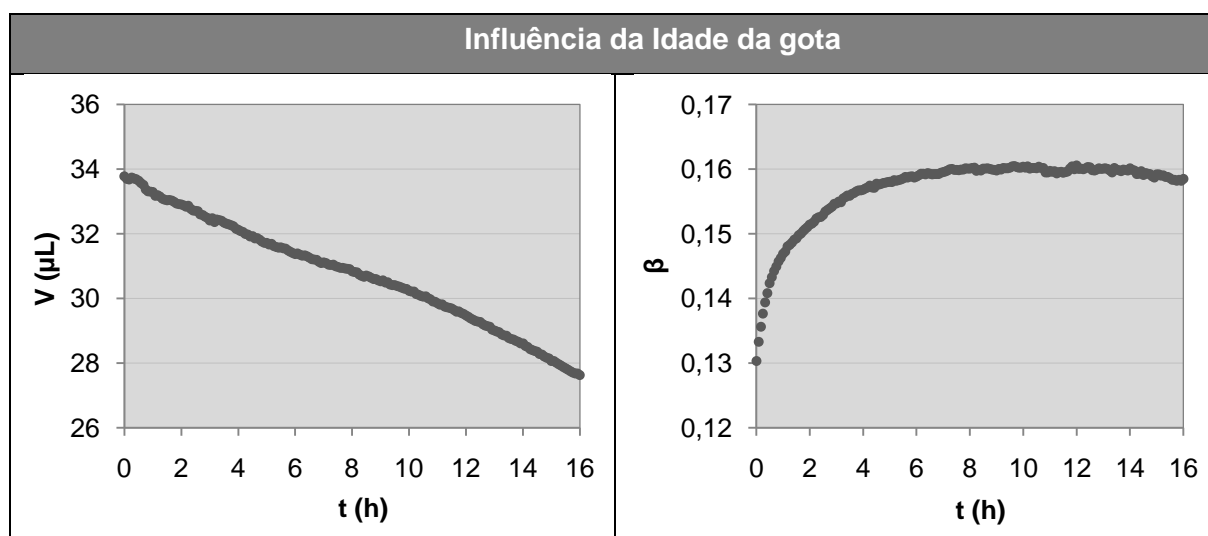


Figura 4.16 – Volume da gota de tolueno (esquerda) e factor forma (direita) em função do tempo, com volume de gota inicial equivalente a 35  $\mu\text{L}$ , ao longo de 16 horas.

De acordo com os dados presentes na Figura 4.16 verifica-se que à medida que a idade da gota aumenta, o volume diminui e o factor forma aumenta, tendendo para um valor constante. Sendo a tensão interfacial directamente proporcional ao raio da gota no ápice, e como tal, também proporcional ao volume e indirectamente proporcional ao factor forma, é de esperar que ao longo do tempo o seu valor diminua.

Comparando os gráficos das Figuras 4.15 e 4.16 constata-se que a factor forma tem mais influência no comportamento da tensão interfacial, do que o volume, uma vez que ambos tendem para um valor constante. O facto de  $\beta$  aumentar ao longo do tempo deve-se, possivelmente, à difusão das moléculas de tolueno para a interface, por serem menos densas, o que provoca o alongamento do perfil da gota e, por conseguinte, o aumento do factor forma e a diminuição da tensão interfacial.

#### 4.5. Interferência da Temperatura no Valor da Tensão Interfacial

A influência da temperatura na tensão interfacial foi estudada para o par água destilada saturada com tolueno puro e tolueno puro saturado com água destilada, onde se fez variar a temperatura de 17,0 até 29,0°C, em intervalos de 3,0°C. Neste estudo não foi possível utilizar sempre o mesmo volume de gota, pois para 26,0 e 29,0°C o perfil da gota era mais alonga, sendo deste modo impossível visualizar todo o seu contorno. Desta forma, para 26,0 e 29,0°C, a bureta foi programada para dispensar 42 e 41  $\mu\text{L}$  (maior volume observável), respectivamente.

Os resultados desta experiência são apresentados na Figura 4.17, onde cada ponto representa a média da tensão interfacial dos dez ensaios realizados para cada temperatura. Os ensaios relativos 20,0°C são os mesmos utilizados no estudo da variação do volume da gota, para um volume equivalente a 43  $\mu\text{L}$ , no momento B. Da análise estatística efectuada aferiu-se que todos os ensaios possuem distribuição normal e nenhum deles contém *outliers*.

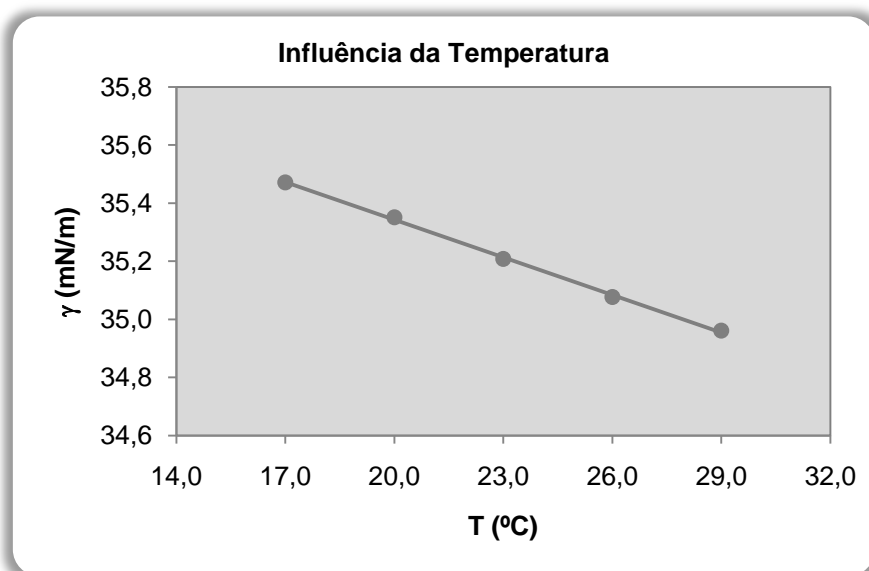


Figura 4.17 – Gráfico da tensão interfacial em função da temperatura.

Observando a Figura 4.17 verifica-se que a tensão interfacial decresce linearmente com a temperatura, que corresponde à tendência obtida por outros autores, nomeadamente Zeppieri *et al* (2001) e Kahl *et al* (2003).

Zeppieri *et al* (2001) estudaram a tensão interfacial entre água e diferentes alcanos, neste estudo foi utilizado o método da gota pendente para a determinação da tensão interfacial do sistema e, numa gama de temperaturas entre 10 e 60°C, a tensão interfacial entre a água e todos os alcanos diminui linearmente com a temperatura.

Kahl *et al* (2003) avaliaram a influência da temperatura na tensão interfacial entre o heptano e a N, N-dimetilformamida, o heptano e N-metil-2-Pirrolidona e o decano e a N, N-dimetilformamida e para uma gama de temperaturas, aproximadamente, entre, 25 e 65°C, 20 e 45°C e, 20 e 77°C, respectivamente, a tensão interfacial decresce linearmente com o aumento da temperatura.

Em termos termodinâmicos, esta diminuição era de esperar (Adamson e Gast, 1997). Tal como foi referido no capítulo 2 da presente dissertação, a  $\gamma$  pode ser expressa em termos de força/deslocamento (N/m) ou energia/área ( $\text{J/m}^2$ ).

Termodinamicamente, a tensão interfacial é definida como um incremento na energia quando se prorroga reversivelmente a interface por unidade de área ( $A$ ), a entropia ( $S$ ), volume ( $V$ ) e composição do sistema constantes ( $n_{i's}$ ). Manter  $S$  e  $V$  constantes durante a variação da área interfacial é altamente impraticável. Como regra geral, a densidade na região interfacial difere da densidade de cada uma das fases de maior volume e, conseqüentemente, aplica-se o mesmo à entropia e ao volume. Na prática, geralmente, fixa-se a pressão ( $P$ ) e a temperatura ( $T$ ), de modo a que seja mais conveniente definir a tensão interfacial:

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.1)$$

onde  $G$  é a energia de Gibbs do sistema e a  $\gamma$  é igual ao seu incremento quando se alarga reversivelmente a área interfacial por uma unidade, a  $T$ ,  $P$ , e  $n_{i's}$  constantes:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n_{i's}} \quad (4.2)$$

A tensão interfacial é experimentalmente acessível como o trabalho isotérmico e isobárico necessário para alargar reversivelmente a área interfacial por unidade, a composição constante.

Como  $G \equiv U + PV - TS = H - TS$ , em que  $U$  e  $H$  são a energia interna e a entalpia do sistema, respectivamente, a expressão (4.2) toma a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \gamma &= \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T,P,n_{i's}} + P \left( \frac{\partial V}{\partial A} \right)_{T,P,n_{i's}} - T \left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,P,n_{i's}} \\ &= \left( \frac{\partial H}{\partial A} \right)_{T,P,n_{i's}} - T \left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T,P,n_{i's}} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Relativamente aos outros termos da equação, o termo  $P \left( \frac{\partial V}{\partial A} \right)_{T,P,n_{i's}}$  é muito pequeno, então  $\left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T,P,n_{i's}} \approx \left( \frac{\partial H}{\partial A} \right)_{T,P,n_{i's}}$ .

A equação (4.3) revela o erro cometido quando se afirmou que a  $T$ ,  $P$ , e  $n_{i's}$  constantes, a tensão interfacial é equivalente à energia (diferencial) por unidade de área interfacial. Este erro é dado por:

$$P\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,P,n_{i's}} - T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,P,n_{i's}} \approx -T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,P,n_{i's}}$$

Assim, interpretar a tensão interfacial em termos de uma energia interfacial implica negligenciar a contribuição da entropia. O valor de  $(\partial S/\partial A)_{T,P,n_{i's}}$  não é acessível experimentalmente, mas pode ser facilmente obtido a partir da dependência de  $\gamma$  da temperatura:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,P,n_{i's}} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{P,A,n_{i's}} \quad (4.4)$$

Inserindo este termo na equação (4.3):

$$\gamma = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,P,n_{i's}} + T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{P,A,n_{i's}} \quad (4.5)$$

Essencialmente, para todas as interfaces a tensão interfacial diminui com o aumento de temperatura, o que significa que na região interfacial a entropia é maior do que na fase líquida. No equilíbrio o excesso de energia na interface é apenas compensado pelo excesso de entropia.

Numa gama bastante ampla de temperatura, digamos, em pelo menos algumas dezenas de graus Celsius,  $\partial\gamma/\partial T$  é essencialmente constante. No caso de interfaces gás-líquido e gás-sólido, o excesso de entropia interfacial pode ser facilmente entendido em termos da diminuição da densidade quando se passa a região interfacial (com uma espessura de algumas camadas moleculares) para a fase gasosa. Como consequência, a entropia de configuração molar na região interfacial é maior do que no interior da fase. As interfaces líquido-líquido também têm uma entropia em excesso, causada pela mistura de dois líquidos na região interfacial (Norde, 2003).

Aplicando regressão linear aos pontos representados no gráfico da Figura 4.17, obtém-se um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 0,9989, que como é maior que 0,9 indica um bom ajustamento (Maroco, 2007), e obtém-se também a seguinte relação entre a tensão interfacial do sistema água destilada – tolueno puro, mutuamente saturados, e a temperatura:

$$\gamma = (36,21 \pm 0,01) - (0,0431 \pm 0,0014) \times T \quad (4.6)$$

Os parâmetros obtidos através da regressão linear, nomeadamente o declive da recta e a ordenada na origem, são da mesma ordem de grandeza dos que foram obtidos por Zeppieri *et al* (2001).

Na Tabela 4.11 apresentam-se os valores médios da tensão interfacial representados no gráfico da Figura 4.17, acrescidos da respectiva incerteza e o coeficiente de variação. Os valores dos restantes parâmetros calculados pelo tensiómetro, assim como a respectiva incerteza e coeficiente de variação, encontram-se no Anexo F.5.

Tabela 4.11 - Valores finais da tensão interfacial para cada temperatura.

$T$ (°C)	$\gamma$ (mN/m)	$cv$ (%)
$17,0 \pm 0,1$	$35,47 \pm 0,03$	0,14
$20,0 \pm 0,1$	$35,35 \pm 0,06$	0,23
$23,0 \pm 0,1$	$35,21 \pm 0,02$	0,09
$26,0 \pm 0,1$	$35,08 \pm 0,01$	0,06
$29,0 \pm 0,1$	$34,96 \pm 0,03$	0,12

Os coeficientes de variação obtidos, para cada valor de temperatura testado, revelam uma boa repetibilidade de resultados.

#### 4.6. Influência da Adição de Acetona ao Sistema Água – Tolueno

O sistema ternário água – tolueno – acetona abrange uma vasta gama de polaridade, desde a água que é altamente polar, passando pela acetona que é levemente polar, até ao tolueno que é apolar. As misturas de água com acetona e tolueno com acetona são completamente miscíveis, enquanto o tolueno é praticamente imiscível na água (Enders, 2007) sendo a sua solubilidade, a 25°C, menor do que 1 mg/mL (Keith e Walters, 1992). Estes solventes são de grande relevância industrial. Como sistema líquido-líquido, representam um modelo para muitas aplicações, tais como processos de extracção ou destilação, e até mesmo na indústria farmacêutica, como sistemas de solventes usados para cristalizar compostos orgânicos (Enders, 2007).

Entre os sistemas recomendados pela Federação Europeia de Engenheiros Químicos para testar o desempenho de colunas de extracção líquido-líquido, o mais utilizado é o sistema água – tolueno – acetona. Um esforço considerável tem sido gasto na determinação das suas propriedades físico-químicas (Míšek, 1978).



Nesta secção avalia-se a influência da adição de acetona ao sistema estudado até agora, água destilada e tolueno puro mutuamente saturados. Para tal, foram preparadas cinco soluções de acetona e água destilada saturada com tolueno, variando a percentagem mássica de acetona de 1,000 a 5,002%. A tensão interfacial foi determinada entre estas soluções e tolueno puro saturado com água destilada, a 20,0°C.

A Figura 4.18 mostra como a tensão interfacial varia face a alterações na concentração da fase aquosa, onde cada ponto corresponde ao valor médio dos dez ensaios executados para cada concentração. Os ensaios relativos a 0% de acetona são os mesmos usados no estudo da variação do volume da gota, para um volume equivalente a 43  $\mu\text{L}$ , no momento B. A análise estatística revelou que todos os ensaios apresentam distribuição normal e nenhum deles contém *outliers*.

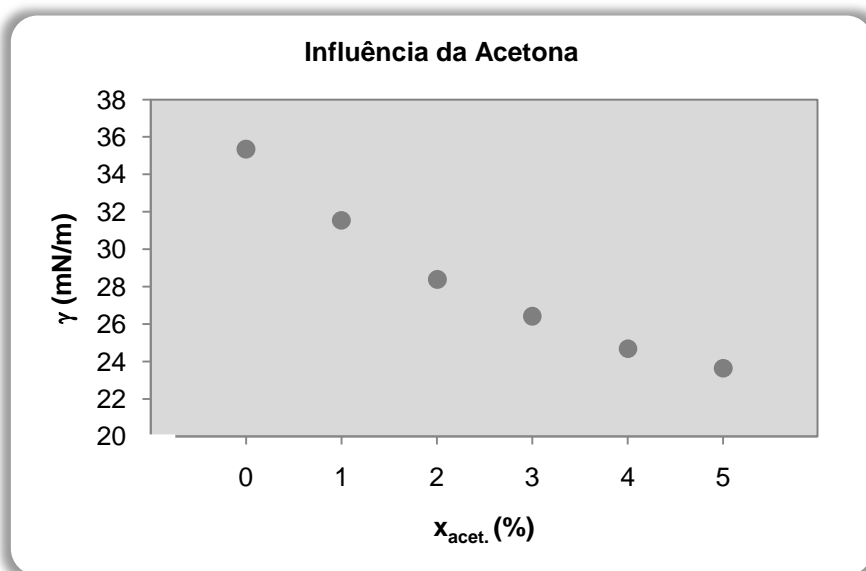


Figura 4.18 – Gráfico da tensão interfacial em função da percentagem mássica de acetona em água destilada saturada com tolueno.

Pela análise da Figura 4.17 constata-se que o valor da tensão interfacial diminui à medida que a quantidade de acetona aumenta, tal era previsto, pois, invariavelmente, os valores da tensão interfacial de soluções aquosas que contêm solutos orgânicos decrescem, enquanto quando se aumenta a concentração de electrólito, geralmente, a  $\gamma$  aumenta. Para analisar estes resultados utiliza-se a isotérmica de adsorção de Gibbs, que pode ser escrita como (Birdi, 1999):

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d\ln(c)} \quad (4.7)$$

Esta expressão mostra que a quantidade de soluto presente na interface ( $\Gamma$ ) é proporcional à variação da tensão interfacial provocada pela alteração da concentração de soluto na fase aquosa ( $c$ ). Os termos  $R$  e  $T$  são a constante universal dos gases ideais e a temperatura absoluta, respectivamente.

A acetona tende a acumular-se na interface que separa o tolueno da água, quando a energia livre do estado adsorvido é inferior à do estado não-adsorvido. Esta diferença de energia,  $\Delta G_{ads}$ , é determinada a partir das mudanças nas energias de interação (inclui as contribuições tanto a entalpia como da entropia) das várias moléculas envolvidas no processo, bem como através dos vários efeitos de entropia. A mudança nas interações energéticas que ocorre como resultado da adsorção de um soluto provém de duas fontes, uma associada com interface e outra com o soluto em si. O efeito hidrofóbico tem uma contribuição importante em ambas as fontes.

Em primeiro lugar, quando a acetona é adsorvida na interface tolueno – água, o número de contactos desfavoráveis entre as moléculas de água e tolueno são reduzidos. O contacto directo entre as moléculas de água e tolueno é substituído por contactos entre os segmentos não-polares da acetona e tolueno, e entre os segmentos polares da acetona e água. Termodinamicamente, essas interações são mais favoráveis que as interações directas entre as moléculas de água e tolueno.

Em segundo lugar, as superfícies activas da acetona têm dois segmentos, polar e apolar, que quando dispersas na água alguns dos segmentos apolares entram em contacto com a água, o que é termodinamicamente desfavorável por causa do efeito hidrofóbico. A partir do fenómeno da adsorção na interface, ocorre a maximização do número de interações termodinamicamente favoráveis entre os segmentos polares da acetona e a água, e a minimização do número de interações desfavoráveis entre os segmentos não polares e a água.

Além do efeito hidrofóbico, vários outros tipos de interações energéticas podem também contribuir para a tendência de um soluto anfifílico ficar adsorvido numa interface, nomeadamente interações do tipo van der Waals, de hidrogénio e electrostáticas. A magnitude relativa destas interações, e se são a favor ou contra a adsorção, depende do tipo de soluto envolvido, contudo essas contribuições são, geralmente, consideravelmente menores que a do efeito hidrofóbico.

Existem também um número de contribuições entrópicas que influenciam a tendência das moléculas de soluto para absorverem na interface (McClements, 2005):

1. *Entropia de Configuração.* Quando uma molécula adsorve numa interface que se limita a uma região consideravelmente menor do que a região que potencialmente poderia ocupar no interior da fase líquida. Esta redução do número de configurações possíveis que a molécula pode adoptar dentro do sistema conduz a uma diminuição da entropia, que se opõe à adsorção.
2. *Entropia de Orientação.* Quando uma molécula absorve numa interface a sua agilidade para adoptar diferentes orientações tridimensionais pode ser limitado em relação ao caso de estar dispersa no interior da fase líquida. Esta redução do número de possíveis orientações que a molécula pode ter leva a uma diminuição da entropia, que se opõe à adsorção.
3. *Entropia de Conformação.* Quando uma molécula polimérica adsorve numa interface, o número de conformações diferentes que pode adoptar pode aumentar ou diminuir dependendo da natureza da molécula. Por exemplo, o número de conformações adoptadas pelos biopolímeros do tipo espiral flexível, habitualmente, diminui após a adsorção, enquanto o número de conformações adoptadas pelos biopolímeros globulares compactos, normalmente, aumenta. Esta contribuição pode, portanto, diminuir ou aumentar a entropia, e assim opor-se ou ser a favorável à adsorção, dependendo se o número de conformações moleculares diminui ou aumenta após a adsorção.
4. *Entropia de Interação.* A entropia de interacção está principalmente associada com mudanças na organização das moléculas de solvente resultante da adsorção. A maior contribuição para a entropia de interacção é o efeito hidrofóbico, que já foi incluído na contribuição da interacção molecular discutido acima. O número de moléculas de água altamente ordenadas em torno dos grupos apolares decresce quando uma molécula anfifílica absorve numa interface, o que aumenta a entropia das moléculas de solvente e favorece a adsorção. No entanto, também pode haver outras contribuições da entropia associadas a mudanças na organização das moléculas de solvente devido à adsorção.

A adsorção de uma molécula numa interface ocorre apenas quando as contribuições das diversas interacções da energia e entropia favoráveis compensam os efeitos desfavoráveis. Se a energia livre de adsorção é altamente negativa (isto é,  $\Delta G_{ads} / RT \ll 0$ ), a molécula tem uma forte afinidade para a superfície e tem uma grande actividade superficial. Se é relativamente pequena em comparação com a energia térmica (ou seja,  $\Delta G_{ads} / RT \approx 0$ ), a molécula tende a localizar-se principalmente no interior da fase líquida e tem uma baixa actividade superficial. Se é altamente positiva (isto é,  $\Delta G_{ads} / RT \gg 0$ ), então existe um défice de soluto na região interfacial, o que é referido como adsorção negativa (McClements, 2005).

A mudança na energia livre de um sistema que ocorre quando uma superfície activa de um soluto está presente manifesta-se como uma mudança na tensão interfacial, ou seja, na quantidade de energia livre necessária para aumentar a área interfacial unitária entre a água e o tolueno. A tensão interfacial é reduzida na presença de uma superfície activa de um soluto, porque os contactos termodinamicamente desfavoráveis entre as fases tolueno e água são reduzidos, e quanto a maior concentração de soluto na interface, maior a redução na tensão interfacial. A redução da tensão interfacial provocada pela presença de uma superfície activa de um soluto é conhecido como pressão interfacial,  $\pi$  (McClements, 2005; Birdi, 1999; Saien e Akbari, 2006):

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (4.8)$$

onde  $\gamma_0$  é a tensão interfacial entre a água e o tolueno e  $\gamma$  é a tensão interfacial na presença de acetona.

Gráficos típicos da dependência da tensão interfacial e pressão interfacial com a concentração do soluto na fase aquosa são apresentados na Figura 4.19.

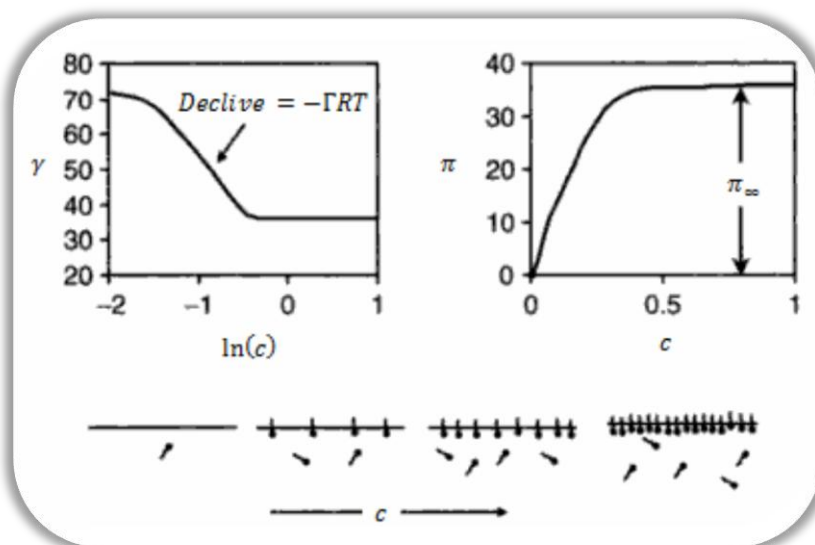


Figura 4.19 – Gráficos da tensão interfacial (esquerda) e pressão interfacial (direita) em função da concentração de soluto na fase aquosa (McClements, 2005).

Aumentando a concentração de soluto na fase aquosa, o valor da tensão interfacial decresce, desde a situação de ausência de soluto ( $\gamma_0$ ), até que se atinja um nível de tensão relativamente constante, a altas concentrações de soluto, onde a interface se encontra saturada com soluto.

Em contrapartida, a pressão interfacial aumenta, desde de zero (ausência de soluto) até um valor constante ( $\pi_{\infty}$ ), a elevadas concentrações de soluto, onde a interface se encontra saturada com soluto. O valor de  $\pi_{\infty}$  é uma medida de quão eficazmente as moléculas de soluto adsorvido são capazes de minimizar as interações termodinamicamente desfavoráveis entre as fases orgânica e aquosa na saturação. Quanto maior o valor de  $\pi_{\infty}$  para uma interface em particular, melhor o soluto é na minimização das interações termodinamicamente desfavoráveis nessa interface.

No presente trabalho, a dependência da tensão e pressão interfacial, entre a água destilada e o tolueno puro mutuamente saturados, da concentração de acetona é apresentada na Figura 4.20.

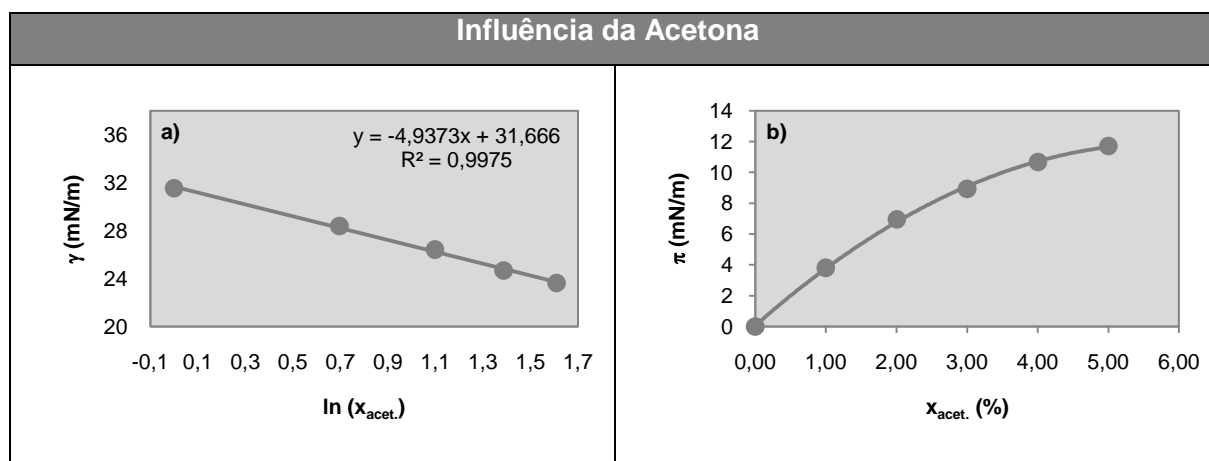


Figura 4.20 – Gráficos da tensão interfacial em função do logaritmo neperiano da percentagem mássica da acetona (a) e pressão interfacial em função da percentagem mássica de acetona (b).

A partir do declive do gráfico (a) da Figura 4.20 é possível determinar a quantidade de acetona presente na interface tolueno – água, que como apenas foram testadas baixas concentração de acetona, assume-se que os pontos representados no gráfico correspondem ao decréscimo linear apresentado na Figura 4.19. Assim sendo, dividindo-se o declive da recta ( $-4,9373$  mN/m ou  $\text{mJ/m}^2$ ) por  $-RT$  ( $-8,314 \times 10^{-3}$  mJ/( $\mu\text{mol.K}$ )  $\times 293$  K), obtém-se uma quantidade de acetona na interface ( $\Gamma$ ) igual a  $2,03 \pm 0,06 \mu\text{mol/m}^2$ .

Observando o gráfico (b) da Figura 4.20, verifica-se que para a gama de concentrações de acetona estudada, não é possível determinar a pressão interfacial ( $\pi_{\infty}$ ), para a qual, a interface, entre a água destilada e o tolueno puro mutuamente saturados, se encontra saturada com acetona.

Na realização destes ensaios não foi possível manter o volume da gota constante, uma vez que à medida que se utilizavam soluções com concentrações de acetona mais altas, o perfil da gota alongava e a imagem saía fora do campo visual fornecido pelo *software* do tensiómetro. A Figura 4.18 mostra a imagem da gota para cada concentração mensurada e o respectivo volume médio da gota (dos dez ensaios). À excepção da primeira e segunda imagens da gota, em que se utilizou gotas com o maior volume observável, as restantes imagens foram obtidas para um volume de gota correspondente ao momento anterior ao desprendimento da gota.

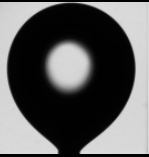

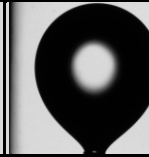
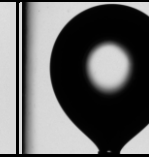
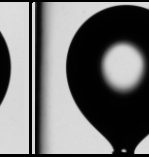
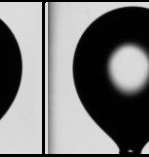
Imagem						
$x_{acet.} (\%)$	0	1,000	2,006	3,000	4,004	5,002
$V (\mu\text{L})$	42,17	39,98	38,40	36,11	34,59	33,85

Figura 4.21 – Evolução do perfil da gota com o aumento da concentração de acetona na fase aquosa.

Analisando a Figura 4.21 constata-se que apesar de ser necessário diminuir o volume da gota, para que seja possível a sua visualização e consequente determinação da tensão interfacial, à medida que se aumenta a concentração de acetona, a altura da gota é praticamente constante. Esta diminuição do volume não afecta a estabilidade das condições operatórias, pois mesmo não comparando os valores da tensão interfacial obtidos para volumes de gota iguais, os valores da tensão interfacial são determinados nas condições mais próximas possível das óptimas (momento imediatamente anterior ao desprendimento da gota). O facto das gotas se soltarem e do seu perfil ser cada vez mais alongado deve-se, possivelmente, à densidade das moléculas de acetona, que como é mais baixa que as da água, leva as moléculas a difundirem-se para o topo da gota e por conseguinte alongar a sua forma.

A Tabela 4.12 mostra os valores médios da tensão interfacial representados no gráfico da Figura 4.18, acrescidos da respectiva incerteza e o coeficiente de variação. Os valores dos restantes parâmetros calculados pelo tensiómetro, assim como a respectiva incerteza e coeficiente de variação, encontram-se no Anexo F.6.

Tabela 4.12 - Valores finais da tensão interfacial para cada concentração de acetona.

$x_{acet.} (%)$	$\gamma \text{ (mN/m)}$	$cv \text{ (%)}$
0	35,35 $\pm$ 0,06	0,23
1,000 $\pm$ 0,002	31,54 $\pm$ 0,05	0,21
2,006 $\pm$ 0,002	28,39 $\pm$ 0,08	0,40
3,000 $\pm$ 0,002	26,42 $\pm$ 0,07	0,38
4,004 $\pm$ 0,002	24,68 $\pm$ 0,05	0,27
5,002 $\pm$ 0,002	23,64 $\pm$ 0,06	0,37

Tal como os resultados obtidos até agora, os coeficientes de variação são extremamente baixos, o que se traduz numa boa repetibilidade.

Os valores da tensão interfacial presentes na Tabela 4.12 foram comparados com os valores obtidos por Hackl *et al* e Brandt *et al*, publicados em Míšek (1978), para o mesmo sistema líquido-líquido utilizado nesta dissertação, e à mesma temperatura de operação. A Tabela 4.13 mostra essa comparação.

Tabela 4.13 – Comparação dos valores da tensão interfacial para as diferentes concentrações de acetona.

$x_{acet.} (%)$	$\gamma \text{ (mN/m)}$	Hackl <i>et al</i>		Brandt <i>et al</i>	
		$\gamma \text{ (mN/m)}$	$E_R \text{ (%)}$	$\gamma \text{ (mN/m)}$	$E_R \text{ (%)}$
0,00	35,35	35,10	0,52	35,28	0,19
1,000	31,54	32,07	0,04	32,09	1,70
2,006	28,39	29,35	0,35	29,24	2,92
3,000	26,42	26,97	0,41	26,85	1,61
4,004	24,68	24,88	0,06	24,86	0,73
5,002	23,64	23,12	0,80	23,30	1,45
		<b>Média</b>	<b>0,36</b>		<b>1,43</b>

A tensão interfacial determinada neste trabalho, para as diversas concentrações de acetona, foi comparada através do erro relativo ( $E_R$ ) aos valores obtidos por Hackl *et al* e Brandt *et al*. O maior erro foi de 2,92%, para uma concentração de acetona de 2,006%, em relação ao resultado obtido por Brandt *et al*, e o menor foi igual a 0,04%, para uma concentração 1,000%, em relação ao resultado obtido por Hackl *et al*. Em termos de comparação global, os resultados obtidos na presente tese são mais próximos dos obtidos por Hackl *et al* (erro relativo médio igual a 0,36%) do que por Brandt *et al* (erro relativo médio igual a 1,43%).





## 5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Com o objectivo de estabelecer uma metodologia rigorosa para a determinação da tensão interfacial entre a água destilada e o tolueno puro, mutuamente saturados, no tensiómetro CAM 101 da KSV instruments, foram realizados alguns ensaios preliminares. A análise dos resultados obtidos nesta experiência levou à conclusão que na medição da tensão interfacial: é imprescindível o uso de um equipamento de injeção automática da gota de tolueno (bureta automática), pois o valor da  $\gamma$  é influenciado pelo volume da gota; a água deve ser retirada do interior da cuvete com o auxílio de uma pipeta, pois para retirar a cuvete é necessário retirar também a seringa, e sempre que se altera a posição desta torna-se imperativo realizar uma nova calibração do diâmetro da agulha; deve-se proceder ao enchimento completo da seringa da bureta, no início de cada ensaio, de modo ao êmbolo estar sempre na mesma posição, mantendo assim as condições de pressão constantes ao longo de todo o trabalho experimental.

As sucessivas anomalias da bureta automática conduziram a uma preocupação extra com válvula reguladora de caudal deste equipamento, pelo que se inferiu que no fim de cada dia de realização de experiências é necessário proceder à lavagem da bureta com acetona, para evitar que fracções residuais de água presentes no tolueno (pelo facto de este estar saturado com água) se separem e ocupem o espaço destinado ao tolueno.

O *software* do tensiómetro não fornece o campo visual necessário à observação do desprendimento da gota, deste modo com vista a avaliar a influência do volume da gota no valor da tensão interfacial foi realizado um estudo da variação do volume da gota, a  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Devido às anomalias na bureta, este estudo foi executado em duas fases no tempo (A e B).

Em ambas as fases programou-se a bureta para dispensar oito volumes diferentes, desde  $10 \pm 1$  a  $43 \pm 1$   $\mu\text{L}$ , em intervalos de 5  $\mu\text{L}$  com a excepção do último intervalo que foi de 3  $\mu\text{L}$ , dado que 43  $\mu\text{L}$  era o maior volume observável. À medida que se aumentava o volume da gota, o valor da tensão interfacial aumentou desde  $31,01 \pm 0,62$  até  $35,08 \pm 0,06$  mN/m, no momento A, enquanto no momento B, diminuiu desde  $36,65 \pm 0,07$  até  $35,35 \pm 0,06$  mN/m.

Para cada volume foram realizados dez ensaios e em cada ensaio o tensiómetro fornece vinte leituras da tensão interfacial. De forma a comparar as vinte leituras efectuadas nos dez ensaios foi efectuada uma análise estatística aos dados, com o auxílio do programa SPSS, face aos resultados obtidos e, tendo em conta a elevada repetibilidade do

equipamento e que muitos aparelhos apenas fornecem valores médios, optou-se por considerar somente os resultados médios de cada ensaio, na comparação entre os diferentes volumes, comprovando que a sugestão dada pelo manual do equipamento, de utilizar a média dos primeiros vinte segundos, foi a melhor opção.

De modo a testar a igualdade entre os valores médios das tensões interfaciais, obtidos para cada volume, nos momentos A e B, foi utilizado o teste t-Student., após retirar os ensaios considerados *outliers* e testar a normalidade e a homogeneidade de variâncias. O *p-value* do teste foi zero, logo não se pode considerar igualdade das médias entre o momento A e B para todos os volumes. Todavia, a menor diferença para os valores médios da tensão interfacial entre os momentos A e B foi de 0,27 mN/m, atingida para um volume de gota de 43 µL, decidindo-se assim, que este seria o volume a utilizar nos ensaios seguintes.

A reprodutibilidade dos resultados obtidos pelo tensiómetro foi avaliada por comparação de dois grupos de setenta ensaios, executados com um intervalo de três meses, a 20,0±0,1 °C, com volume de gota aproximadamente igual a 43±1 µL. Para cada grupo foram comparadas as vinte leituras auferidas nos setenta ensaios através do teste de Kruskal-Wallis, cujo *p-value* foi zero, levando, portanto, a inferir que as medianas dos ensaios são diferentes e consequentemente seguem distribuições distintas.

Os valores médios da tensão interfacial foram 35,22±0,03 e 35,20±0,02 mN/m, para o 1º e 2º Grupo de Ensaio, respectivamente, que aplicando o teste *t-student*, após confirmação da normalidade, se conclui que eram iguais, pois *p-value* foi 0,197, maior que o nível de significância, 0,05. Para o 1º e 2º Grupo de Ensaio, o coeficiente de variação foi 0,33% e 0,27%, respectivamente. Face a estes resultados, consideramos que os ensaios apresentam uma boa repetibilidade.

No que diz respeito à quantificação da reprodutibilidade, esta foi efectuada através do coeficiente de correlação intraclass, cujo valor foi 0,940, concluindo-se assim que a reprodutibilidade dos resultados é excelente (>0,75). A reprodutibilidade também foi comprovada visualmente através da representação de Bland e Altman, em que apenas um ponto se encontrava no exterior dos limites estabelecidos por este método.

Comparando os valores de tensão interfacial obtidos no presente trabalho com valores obtidos por outros autores, para água destilada e tolueno, mutuamente saturados e puros, a 20,0±0,1°C, 35,22±0,03 e 36,11±0,05 mN/m, respectivamente, constata-se que são próximos, para as mesmas condições de utilização do sistema líquido-líquido. Assim, pode-se inferir que os resultados obtidos através do tensiómetro utilizado são fiáveis.

O estudo da idade da gota mostrou um decréscimo da tensão interfacial, entre a água destilada e o tolueno puro, mutuamente saturados, à medida que a idade da gota aumenta, para todos os volumes mensurados, a  $20,0 \pm 0,1$  °C. Neste estudo também se pôde verificar, que passado algum tempo, as gotas com volume aproximado de  $40 \pm 1$  e  $43 \pm 1$   $\mu\text{L}$  acabam por se soltar da seringa, enquanto a gota  $35 \pm 1$   $\mu\text{L}$  se mantém fixa, tendendo, ao fim de 16 horas, para um valor de tensão interfacial aproximadamente igual a 25 mN/m.

A influência da temperatura na tensão interfacial foi estudada para o par água destilada saturada com tolueno puro e tolueno puro saturado com água destilada, onde se fez variar a temperatura de  $17,0 \pm 0,1$  até  $29,0 \pm 0,1$  °C, em intervalos de 3,0°C. Neste intervalo de temperatura, o valor da tensão interfacial decresceu linearmente, desde  $35,47 \pm 0,03$  até  $34,96 \pm 0,03$  mN/m.

A análise da adição de acetona, ao sistema água destilada e tolueno puro mutuamente saturados, foi realizada variando a percentagem mássica de acetona em água destilada saturada com tolueno, de 0 a  $5,002 \pm 0,02\%$ , a  $20,0 \pm 0,1$  °C. Aumentando a concentração de acetona na fase aquosa aferiu-se que a pressão interfacial também aumentava, enquanto a tensão interfacial decresceu, desde  $35,35 \pm 0,06$  até  $23,64 \pm 0,06$  mN/m. Para este sistema obteve-se uma quantidade de acetona na interface tolueno – água de  $2,03 \pm 0,06$   $\mu\text{mol/m}^2$ .

Os valores da tensão interfacial obtidos para diferentes concentrações de acetona foram comparados com os valores obtidos por Hackl *et al* e Brandt *et al*, publicados em Míšek (1978), para as mesmas condições operatórias, tendo-se obtido um erro relativo médio igual a 0,36% e 1,43%, respectivamente.

Os resultados obtidos na presente dissertação revelaram uma boa repetibilidade e excelente reprodutibilidade, assim como também se mostraram bastante próximos de valores publicados em artigos científicos, obtidos por outros autores, para as diferentes condições de operação estudadas. Desta forma, pode-se concluir que o tensiómetro utilizado no decorrer deste trabalho é perfeitamente apropriado à determinação da tensão interfacial.

Com o culminar deste trabalho é perceptível que a determinação da tensão interfacial, através do método de análise do perfil de uma gota pendente, é bastante sensível a alterações das condições operatórias, nomeadamente a variações do volume e idade da gota, a oscilações de temperatura e à adição de um soluto de polaridade média a um sistema composto por um líquido polar a outro apolar.

## Sugestões para trabalhos futuros

Embora os resultados obtidos no decorrer desta tese tenham sido bastante satisfatórios, existem algumas recomendações que poderiam melhorar a eficácia do estudo da tensão interfacial entre um sistema líquido-líquido, e que serão mencionadas neste capítulo.

Com a finalidade de determinar a tensão interfacial nas condições ótimas, ou seja, no momento imediatamente anterior ao desprendimento da gota, sugere-se que se utilize, se possível, um *software* com um campo visual maior. Ou então, que se utilize uma seringa com um capilar de menor diâmetro, uma vez que independentemente do diâmetro da agulha, o aumento do volume da gota conduz a tensão interfacial a atingir um valor constante (Lin *et al* 1996).

Dadas as sucessivas anomalias na bureta automática, devido à válvula de regulação de caudal, aconselha-se a utilização de uma seringa acoplada à bureta da maior capacidade, de modo a proporcionar uma lavagem mais eficiente da válvula. A seringa utilizada neste trabalho tem um volume de 1 mL, o que se traduz numa lavagem bastante demorada, uma vez que é necessário o enchimento constante da seringa, e num caudal relativamente baixo. Ao usar uma seringa maior, como o tempo subida do êmbolo é igual, o caudal de lavagem será também maior, o que permitirá uma lavagem mais rápida e, o arrastamento de água que eventualmente se tenha depositado no interior da válvula, pois como a pressão no interior desta é diferente pode ocorrer separação da água que se encontra dissolvida do tolueno.

Finalmente, recomenda-se um estudo mais pormenorizado da adição de acetona ao sistema tolueno – água, que por limitações de várias ordens não foi possível realizar. Uma das sugestões é aumentar a gama de concentrações mensuradas, até que o valor da tensão interfacial se anule, deste modo é possível obter mais informações sobre este sistema líquido-líquido, nomeadamente uma quantidade de acetona na interface mais exacta e a pressão interfacial para a qual a interface tolueno – água se encontra saturada. Outro conselho é, para determinadas concentrações de acetona na fase aquosa, avaliar a influência da idade da gota, este estudo vai possibilitar a determinação da cinética de adsorção das moléculas de acetona na interface entre a água destilada e o tolueno puro, mutuamente saturados.

## 6. Bibliografia

Acevedo, S., *et al*, “Asphaltenes and Other Natural Surfactants from Cerro Negro Crude Oil. Stepwise Adsorption at the Water/ Toluene Interface: Film Formation and Hydrophobic Effects”, *Energy & Fuels*, 19, 1948-1953, 2005.

Adamson, A. W., Gast, A. P., “Physical Chemistry of Surfaces”, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., USA, 1997.

Arashir, E. Y., Demarquette, N.e R., ” Use of the Pendant Drop Method to Measure Interfacial Tension between Molten Polymers”, *Materials Research*, Vol. 2, No. 1, 23-32, 1999.

Atkins, P., Paula, J. de, “Físico-Química”, Volume 1, 7ª Edição, LTC, 2002.

Ayirala, S. C., “Measurement and Modeling of Fluid-Fluid Miscibility in Multicomponent Hydrocarbon Systems”, Doctoral Thesis, Faculty of the Louisiana State, University and Agricultural and Mechanical College, 2005.

Barnes, G. T., Gentle, I. R., “Interfacial Science – An Introduction”, Oxford University Press Inc., New York, 2005.

Birdi, K. S., “Self-assembly monolayer structures of lipids and macromolecules at interfaces”, Springer, New York, 1999.

Bland, J. M., Altman, D. G., “Statistical Methods for Assessing Agreement Between Two Methods of Clinical Measurement”, *Lancet*, 307-310, 1986.

Boddy, R., Smith, G., “Statistical Methods in Practice for Scientists and Technologists”, John Wiley and Sons, 2009.

Bolton, S., “Statistical Methods”, em “Encyclopedia of the Pharmaceutical Technology”, Volume 14, J. Swarbrick and J. C. Boylan (Ed), Marcel Dekker, Inc., New-York, pp 249-294, 1996.

Brugger, B., *et al*, “Microgels as Stimuli-Responsive Stabilizers for Emulsions”, *Langmuir*, 24, 12202-12208, 2008.

Cabral, P., “Erros e Incertezas nas Medições – Regressão Linear” (versão PDF do documento descarregada em 16 de Abril de 2009).

Carvalho, M. M. de, “Estudo de Equilíbrio de Fases para Sistemas Aquosos Bifásicos compostos por Poli (Etileno Glicol) 6000, Sulfato de Cobre ou Sulfato de Zinco e Água, em Função da Temperatura”, Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2007.

Castellan, G. W., “Físico-Química”, Volume 1, 2ª Edição, Addison-Wesley Publishing Company, inc., 1971.

Castro, V. de, *et al*, “Variabilidade na aferição de medidas antropométricas: comparação de dois métodos estatísticos para avaliar a calibração de entrevistadores”, *Rev. bras. epidemiol.* vol.11, no.2, 2008.

Cohen, J., *et al*, “Applied multiple regression/correlation analysis for the behavioral sciences”, 3rd Ed., Routledge, USA, 2003.

Coleman, H. W., Steele, W. G., “Experimentation, Validation, and Uncertainty for Engineers”, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.

Cunha, G., *et al*, “Estatística Aplicada às Ciências e Tecnologias da Saúde”, Lidel, Lisboa, 2007.

Curiofísica, “O que é a Tensão Superficial?”, <http://curiofisica.com.br/o-que-e-a-tensao-superficial/>, (Acedido em 29 de Agosto, de 2009).

Dean, R. B., Dixon, W. J., "Simplified Statistics for Small Numbers of Observations". *Anal. Chem.*, 23 (4), 636–638, 1951.

Degen, P., *et al*, “Gemini-like Molecular Clips and Tweezers: The Influence of Structure and Guest Binding on Interfacial Tension”, *Langmuir*, 25(11), 6094–6099, 2009.

Dia-a-dia Educação, Portal Educacional do Estado do Panamá, <http://www.diaadia.pr.gov.br/tvpendrive/modules/mylinks/singlelink.php?cid=13&lid=728>, (Acedido em 29 de Agosto, de 2009).

Drelich, J., *et al*, "Measurement of Interfacial Tension in Fluid-Fluid Systems", em "Encyclopedia of Surface and Colloid Science", A. T. Hubbard (Ed.), Marcel Dekker, Inc., New-York, pp. 3152-3166, 2002.

Electrónica, <http://users.med.up.pt/joakim/intromed/coeficientecorrelacaointraclasse.htm>. (Acedido em 20 de Março, de 2009)

Enders, S., *et al*, "Surface Tension of the Ternary System Water + Acetone + Toluene", J. Chem. Eng. Data, 52 (3), 1072-1079, 2007.

Eye, A. von, Mun, E. Y., "Analyzing Rater Agreement: Manifest Variable Methods", Lawrence Erlbaum Associates, Inc., USA, 2005.

Ferreira, J. P. M., "Tensão Superficial – Sua Natureza e Efeitos" (versão PDF do documento descarregada em 21 de Janeiro de 2009).

Freund, J. E., "Estatística Aplicada: Economia, Administração e Contabilidade", 11ª edição, Artmed Editora S.A., São Paulo, 2004.

Girifalco, L. A., Good, R. J., "A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension, J. Chem. Phys., 61,904, 1957.

Gravetter, F. J., Wallnau, L. B., "Statistics for the Behavioral Sciences", 7ª Edição, Thomson Learning, Inc., USA, 2007.

Grubbs, F., "Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples", *Technometrics*, 11 (1), 1–21, 1969.

Hartland, S., "Surface and Interfacial Tension – Theory, Measurement, and Applications", Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 2004.

Hiemenz, P. C., Rajagopalan, R., "Principles of Colloids and Surface Chemistry", 3rd Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1997.

Hoorfar, M., Neumann, A. W., “Recent progress in Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA)”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 121, 25–49, 2006.

Ito, K., *et al*, “Dynamic Interfacial Properties of Poly( ethylene oxide) and Polystyrene at Toluene/Water Interface”, *Langmuir*, 6, 1379-1388, 1990.

Kahl, H., *et al*, “Surface Tension and Interfacial Tension of Binary Organic Liquid Mixtures”, *J. Chem. Eng. Data*, 48, 1500-1507, 2003.

Keith, L. H., Walters, D. B., “National Toxicology Program's - Chemical Solubility Compendium”, CRC Press, USA, 1992.

Kutuzov, S., *et al*, “On the kinetics of nanoparticle self-assembly at liquid/liquid interfaces”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 6351–6358, 2007.

Levene, H., “Robust tests for equality of variances”, em “Contributions to Probability and Statistics: Essays in Honor of Harold Hotelling”, Ingram Olkin *et al* (Ed.), Stanford University Press, Stanford, California, USA, pp. 278-292, 1960.

Lin, S. Y., *et al*, “An Examination on the Accuracy of Interfacial Tension Measurement from Pendant Drop Profiles”, *Langmuir*, 11, 4159-4166, 1995.

Lin, S. Y., *et al*, “Systematic effects of bubble volume on the surface tension measured by pendant bubble profiles”, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 114, 31-39, 1996.

Looney, S. W., “Biostatistical methods”, Vol. 184 de “Methods in molecular biology”, Humana Press USA, 2002.

Lyons, W. C., “Handbook of Petroleum & Natural Gas Engineering”, Volume 2, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1996.

Manual do tensiómetro CAM 101 da KSC Intruments.

Maroco, J., “Análise Estatística Com Utilização do SPSS”, 3º Edição, Edições Sílabo, Lisboa, 2007.



Marques, M. J. G., “Identificação e Inibição da Camada de ‘Crud’ Desenvolvida na Interface Água – Querosene”, Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia do Porto do Instituto Politécnico do Porto, 2008.

Martelli Filho, J. A., *et al*, “Novo método estatístico para análise da reprodutibilidade”, R Dental Press Ortodon Ortop Facial, Maringá, v. 10, n. 5, p. 122-129, 2005.

McClements, D. J., “Food emulsions: principles, practices, and techniques”, 2nd Ed, CRC Press, USA, 2005.

McGraw, K. O., Won, S. P. “Forming Inferences About Some Intraclass Correlation Coefficients”, Psychological Methods, Vol. I, No. 1, 30-46, 1996.

Miller, C. A., Neogi, P., “Interfacial Phenomena – Equilibrium and Dynamic Effects”, Marcel Dekker, inc., New York, 1985.

Míšek, T., "Recommended Systems for Liquid Extraction Studies - Working Party on Distillation", Absorption and Extraction, European Federation of Chemical Engineering, Institution of Chemical Engineers, Rugby (1978).

Morais, C. M., “Escala de Medida, Estatística Descritiva e Inferência Estatística”, Instituto Politécnico de Bragança, Escola Superior de Educação, Bragança, 2005. (versão PDF do documento descarregada em 30 de Abril de 2009)

Morais, D., “Avaliação da Tensão Superficial do PVB e da PA-6”, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

Morais, F., “Estatística – Avaliação do Sistema de Medição”, Departamento de Física, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2003. (versão PDF do documento descarregada em 27 de Agosto de 2009)

Morita, A. T., *et al*, “Influence of drop volume on surface tension evaluated using the pendant drop method”, Colloid Polym Sci, 280: 857–864, 2002.

Mostaedi, M. T., *et al*, “Experimental Investigation of Phase Inversion of Liquid-Liquid Systems in a Spray Extraction Column”, Iran. J. Chem. Chem. Eng., Vol. 27, No.2, 135-140, 2008.

Norde, W., "Colloids and Interfaces in Life Sciences", CRC Press, USA, 2003.

Oliveira, J. S. de, "Avaliação da Qualidade de Biodiesel por Espectroscopias FTIR e FTNIR associadas à Quimiometria", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2007.

Panayiotou, C., "Interfacial Tension and Interfacial Profiles of Fluids and Their Mixtures", *Langmuir*, 18 (23), 8841-8853, 2002.

Peirce, B., "Criterion for the Rejection of Doubtful Observations", *Astronomical Journal* II, 45, 161-163, 1852.

Pinto, J., *et al*, "Métodos para Estimação de Reprodutibilidade de Medidas", <http://users.med.up.pt/joakim/intromed/coeficientecorrelacaointraclasse.htm> (Acedido em 15 de Setembro, de 2009).

Popov, A., Borisova, T., "Some Possibilities of the Drop-Volume Method for Investigation of the Water/Oil Phase Interface: Adsorption and Precipitation", *Materials Science*, Volume 9, nº1, 2003.

Prestman, W. R., "Mathematical Statistics: an Introduction", Walter de Gruyter GmgH & Co., Berlin, 1998.

Prokop, R. M., Hair, M. L., Neumann, A. W., "Interfacial Tension of a Polystyrene-Poly(ethylene oxide) Diblock Copolymer at the Water-Toluene Interface", *Macromolecules*, 29, 5902-5906, 1996.

Río, O. I. del, Neumann, A. W., "Axisymmetric Drop Shape Analysis: Computational Methods for the Measurement of Interfacial Properties from the Shape and Dimensions of Pendant and Sessile Drops, *Journal of Colloid and Interface Science* 196, 136–147, 1997.

Rosa, T. R. de O., "Obtenção de Derivados Anfífilicos da O-Carboximetilquitosana e Aplicação no Aumento da Solubilidade de Fármaco pouco Solúvel", Dissertação de Mestrado, Universidade de Itajaí, 2008.

Ross, S. M., "Peirce's criterion for the elimination of suspect experimental data", Journal of Engineering Technology, 1-12, 2003. (versão PDF do documento descarregada em 30 de Julho de 2009).

Saien, J., Akbari, S., "Interfacial Tension of Toluene + Water + Sodium Dodecyl Sulfate from (20 to 50) °C and pH between 4 and 9", J. Chem. Eng. Data, 51 (5), 1832-1835, 2006.

Saito, N., *et al*, "Effect of Stabilizer on Formation of "Onionlike" Multilayered Polystyrene-block-poly(methyl Methacrylate) Particles", Langmuir, 23, 5978-5983, 2007.

Salager, R. E. A. de, "Tension Interfacial", Universidad de Los Andes, Facultad de Ingenieria, Escuela de Ingenieria Quimica, Lab. Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida, Venezuela 2005. (versão PDF do documento descarregada em 30 de Janeiro de 2009)

Salager, J. L., Anton R., "Metodos de Medicion de la Tension Superficial o Interfacial", Universidad de Los Andes, Facultad de Ingenieria, Escuela de Ingenieria Quimica, Lab. Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida, Venezuela 2005. (versão PDF do documento descarregada em 30 de Janeiro de 2009).

Santos, E. R. de M., *et al*, "Metodologia de Medida da Tensão Superficial/Interfacial pelo Método da Gota Pendente", Sistema Electrónico de Administração de Eventos, VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, ultima alteração em 21 de Abril, de 2009, <http://www.ocs.ufu.br/index.php/cobeqic2009/cobeqic2009/paper/view/354> (Acedido em 30 de Julho, de 2009).

Shapiro, S. S., Wilk, M. B., "An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples)", Biometrika, Vol. 52, No. 3/4, pp. 591-611, 1965.

Silva, A. L. C. da, "Introdução à Análise Estatística de Dados", Editora E-papers, Brasil, 2009.

Silva, J. C., "Manual de elaboração de relatórios e tratamento de resultados experimentais", Versão 2.5, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Física, Universidade Nova de Lisboa, Fevereiro, 2001.

Song, B., Springer, J., "Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing", *Journal of Colloid and Interface Science* 184, 64–76, 1996.

Souza, S. V. C. de, "Procedimento para Validação Intralaboratorial de Métodos de Ensaio: Delineamento e Aplicabilidade em Análises de Alimentos", Tese de Doutorado, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

Spiegel, M. R., *et al*, "Probabilidade e Estatística", 2ª Edição, McGraw-Hill Companies, Inc., Brasil, 2000.

Tangirala, R., *et al*, "Sizing Nanoparticle-Covered Droplets by Extrusion through Track-Etch Membranes", *Langmuir*, 23, 965-969, 2007.

Taylor, N., "Evaluation of Proficiency Testing Results and the elimination of Statistical Outliers", South African National Accreditation System. (versão PDF do documento descarregada em 5 de Abril de 2009).

Tropea, C., Yarin, A., Foss, J. F., "Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007.

Thiessen, D. B., Man, K. F., "Surface Tension Measurement", em "The measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook", J. G. Webster (Ed.), CRC Press LLC, USA, pp. 31, 1999.

Yeow, Y. L., *et al*, "Obtaining Surface Tension from Pendant Drop Volume and Radius of Curvature at the Apex", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 315, 136-146, 2008.

Zeppieri, S., *et al*, "Interfacial Tension of Alkane + Water Systems", *J. Chem. Eng. Data*, 46 (5), 1086-1088, 2001.

Zholob, S.A., *et al*, "Optimisation of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry", *Advances in Colloid and Interface Science*, 134–135, 322–329, 2007.

# Anexos



## Anexo A - Tabelas para a Análise Estatística

Neste anexo apresentam-se as tabelas necessárias para a determinação das incertezas e realização do teste de Chauvenet.

Tabela A.1 – Valores de *t-Student* para vários intervalos de confiança em função do número de medições efectuadas (Silva, 2001).

<b>n</b>	<b>Intervalo de Confiança (IC, %)</b>							
	<b>50</b>	<b>68,27</b>	<b>80</b>	<b>90</b>	<b>95</b>	<b>98</b>	<b>99</b>	<b>99,5</b>
<b>2</b>	1,000	1,837	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	127,321
<b>3</b>	0,816	1,321	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,089
<b>4</b>	0,765	1,197	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453
<b>5</b>	0,741	1,142	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598
<b>6</b>	0,727	1,111	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773
<b>8</b>	0,711	1,077	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029
<b>10</b>	0,703	1,059	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690
<b>15</b>	0,692	1,037	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326
<b>20</b>	0,688	1,027	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174
<b>25</b>	0,685	1,021	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,090
<b>30</b>	0,683	1,018	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,038
<b>40</b>	0,681	1,013	1,303	1,685	2,022	2,426	2,708	2,976
<b>50</b>	0,680	1,010	1,299	1,676	2,010	2,405	2,680	2,940
<b>60</b>	0,678	1,008	1,296	1,671	2,001	2,391	2,662	2,917
<b>100</b>	0,677	1,005	1,290	1,660	1,984	2,365	2,627	2,871
<b>120</b>	0,677	1,004	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860
<b>∞</b>	0,674	1,000	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807

Tabela A.2 – Tabela do Critério de Chauvenet para rejeição de dados, com a equação de ajuste da curva (Taylor, 2009).

<b>n</b>	<b><math>d_{m\acute{a}x}/s</math></b>	<b>n</b>	<b><math>d_{m\acute{a}x}/s</math></b>	<b>n</b>	<b><math>d_{m\acute{a}x}/s</math></b>
3	1,38	14	2,10	60	2,64
4	1,54	15	2,13	80	2,74
5	1,65	16	2,15	100	2,81
6	1,73	18	2,20	150	2,93
7	1,80	20	2,24	200	3,02
8	1,87	25	2,33	300	3,14
9	1,91	30	2,39	400	3,23
10	1,96	40	2,49	500	3,29
12	2,04	50	2,57	1000	3,48
$\frac{d_{m\acute{a}x}}{s} = 0,9969 + 0,4040 * \ln(n)$					

## Anexo B - Determinação da Massa Volúmica

A determinação da massa volúmica foi realizada através do método do picnómetro. Neste método efectuam-se três pesagens que têm por objectivos determinar a massa do líquido e massa de igual volume de água. A razão entre essas duas massas é a densidade do líquido. A massa volúmica é obtida à temperatura ambiente, à qual a massa volúmica da água não é igual à unidade. É portanto necessário corrigir esse valor entrando em consideração com a massa volúmica da água ( $\rho_{H_2O}$ ) à temperatura ambiente.

Tabela B.1 – Massa volúmica da água destilada a diferentes temperaturas.

$T \pm 0,1$ (°C)	$\rho_{H_2O}$ (kg/dm <sup>3</sup> )
17,0	0,99880
20,0	0,99823
23,0	0,99756
26,0	0,99681
29,0	0,99587

No presente trabalho foi necessário determinar as massas volúmicas da água destilada saturada com tolueno puro e do tolueno puro saturado com água destilada, a diferentes temperaturas, e de soluções de acetona em água destilada saturada com tolueno, à temperatura de 20,0°C.

Para tal, em primeiro lugar, pesou-se a massa do picnómetro vazio ( $m_0$ ), depois pesou-se a massa do picnómetro com água destilada ( $m_1$ ) e por fim, pesou-se a massa do picnómetro com a substância ( $m$ ) para a qual se queria conhecer a massa volúmica.

A massa volúmica de um líquido é dada pela seguinte expressão:

$$\rho = \rho_{H_2O} \times \frac{m - m_0}{m_1 - m_0} \quad (B.1)$$

A Tabela B.2 apresenta o registo das massas pesadas para a determinação da massa volúmica através do método do picnómetro, assim como os valores da massa volúmica da água destilada e do tolueno puro, mutuamente saturados ( $\rho_{H_2O,S}$  e  $\rho_{Tol,S}$ ), e das respectivas incertezas, a diferentes temperaturas.



Tabela B.2 – Determinação da massa volúmica da água destilada e do tolueno puro, mutuamente saturados, a diferentes temperaturas.

$T \pm 0,1$ (°C)	Ensaio	$m_0$ (g)	$m_2$ (g)	$m_{H_2O,S}$ (g)	$m_{Tol,S}$ (g)	$\rho_{H_2O,S}$ (kg/dm <sup>3</sup> )	$\rho_{Tol,S}$ (kg/dm <sup>3</sup> )
17,0	1	17,1158	42,4363	42,4302	39,1363	0,99856	0,86863
	2	14,1977	40,5038	40,494	37,0761	0,99843	0,86866
	3	13,8935	40,5632	40,5566	37,0973	0,99855	0,86900
	Média					0,99851	0,86876
	Incerteza					0,00018	0,00051
20,0	1	14,1972	40,4948	40,49083	37,06307	0,99808	0,86796
	2	15,41393	43,82643	43,82163	40,13477	0,99806	0,86853
	3	14,74287	41,24917	41,23873	37,80567	0,99784	0,86855
	Média					0,99799	0,86835
	Incerteza					0,00034	0,00082
23,0	1	17,1157	42,4076	42,403	39,0122	0,99738	0,86364
	2	14,1948	40,4678	40,4656	36,9502	0,99748	0,86400
	3	13,8926	40,5309	40,5311	36,9634	0,99757	0,86396
	Média					0,99747	0,86387
	Incerteza					0,00023	0,00049
26,0	1	17,1163	42,3827	42,3873	38,9272	0,99699	0,86048
	2	14,1958	40,4453	40,4452	36,8573	0,99681	0,86056
	3	13,8934	40,5079	40,5105	36,8686	0,99691	0,86050
	Média					0,99690	0,86052
	Incerteza					0,00023	0,00009
29,0	1	17,1151	42,3657	42,3628	38,8683	0,99576	0,85793
	2	14,1944	40,4264	40,4251	36,7792	0,99582	0,85741
	3	13,8914	40,4878	40,4838	36,8099	0,99572	0,85816
	Média					0,99577	0,85783
	Incerteza					0,00013	0,00095

A Tabela B.3 mostra os valores da massa volúmica, e o registo das massas pesadas para a determinação desta propriedade, de soluções de acetona em água destilada saturada com tolueno puro, com diferentes concentrações de acetona, a 20,0°C.

Tabela B.3 – Determinação da massa volúmica das soluções de acetona em água destilada saturada com tolueno puro, a 20,0°C.

Ensaio	$m_0$ (g)	$m_2$ (g)	$m_{1\%}$ (g)	$m_{2\%}$ (g)	$m_{3\%}$ (g)	$m_{4\%}$ (g)	$m_{5\%}$ (g)
1	17,1152	40,4948	42,3750	42,3463	42,3123	42,2739	42,2416
2	14,1928	43,82643	40,4419	40,4009	40,3666	40,3311	40,2962
3	13,8901	41,24917	40,5059	40,4621	40,4231	40,3949	40,3575
Ensaio			$\rho_{1\%}$ (kg/dm <sup>3</sup> )	$\rho_{2\%}$ (kg/dm <sup>3</sup> )	$\rho_{3\%}$ (kg/dm <sup>3</sup> )	$\rho_{4\%}$ (kg/dm <sup>3</sup> )	$\rho_{5\%}$ (kg/dm <sup>3</sup> )
1			0,99660	0,99547	0,99413	0,99261	0,99134
2			0,99694	0,99538	0,99408	0,99273	0,99141
3			0,99698	0,99533	0,99387	0,99282	0,99142
Média			0,99684	0,99539	0,99403	0,99272	0,99139
Incerteza			0,00051	0,00017	0,00033	0,00026	0,00011

### Cálculo das Incertezas

Para o cálculo das incertezas associadas à massa volúmica utilizou-se a equação (2.29), presente no subcapítulo 2.2.2.1. Como o intervalo de confiança utilizado neste trabalho é de 95%, e para cada massa volúmica foram realizados três ensaios, da Tabela A.1, do Anexo A, retirou-se um valor de *t-Student* igual a 4,303.

## Anexo C - Preparação das Soluções de Acetona

Para estudo da influência da adição de acetona ao sistema constituído por água destilada e tolueno puro, mutuamente saturados, foram preparadas cinco soluções de acetona em água destilada saturada com tolueno, variando a percentagem mássica de acetona desde 1 até 5%.

A Tabela C.1 mostra o registo das massas, de acetona e água, utilizadas na preparação das soluções, bem como o valor exacto da percentagem mássica de acetona em água destilada saturada com tolueno acrescido da respectiva incerteza.

Tabela C.1 – Determinação da percentagem mássica das soluções de acetona em água destilada saturada com tolueno puro, a 20,0°C.

$m \pm 0,01 \text{ (g)}$		$x_{acet.} \text{ (%m/m)}$
Acetona	Total	
5,00	500,13	$1,000 \pm 0,002$
10,03	500,03	$2,006 \pm 0,002$
15,00	500,04	$3,000 \pm 0,002$
20,02	500,00	$4,004 \pm 0,002$
25,01	500,00	$5,002 \pm 0,002$

### Cálculo das incertezas

A percentagem de acetona ( $x_{acet.}$ ) presente na água destilada saturada com tolueno é dada pela divisão entre a massa de acetona ( $m_A$ ) e a massa total ( $m_T$ ) a multiplicar por cem:

$$x_{acet.} = \frac{m_A}{m_T} \times 100 \quad (\text{C.1})$$

A incerteza da determinação da percentagem de acetona ( $\Delta x_{acet.}$ ) é dada por:

$$\Delta x_{acet.} = \sqrt{\left(\frac{\partial x_{acet.}}{\partial m_A}\right)^2 \times \Delta m_A^2 + \left(\frac{\partial x_{acet.}}{\partial m_T}\right)^2 \times \Delta m_T^2} \Leftrightarrow \quad (\text{C.2})$$

$$\Delta x_{acet.} = \sqrt{\left(\frac{100}{m_T}\right)^2 \times 0,01^2 + \left(\frac{-m_A \times 100}{m_T^2}\right)^2 \times 0,01^2} \quad (C.3)$$

A Tabela C.2 mostra o cálculo da incerteza para cada percentagem mássica de acetona.

Tabela C.2 – Determinação da incerteza da percentagem mássica de acetona.

$m_A \pm 0,01 \text{ (g)}$	$m_T \pm 0,01 \text{ (g)}$	$\left(\frac{100}{m_T}\right)^2 \times 0,01^2$	$\left(\frac{-m_A \times 100}{m_T^2}\right)^2 \times 0,01^2$	$\Delta x_{acet.} \text{ (%)}$
5,00	500,13	3,998E-06	3,996E-10	0,002
10,03	500,03	4,000E-06	1,609E-09	0,002
15,00	500,04	3,999E-06	3,599E-09	0,002
20,02	500,00	4,000E-06	6,413E-09	0,002
25,01	500,00	4,000E-06	1,001E-08	0,002

## Anexo D - Calibração do Tensiómetro

Para começar uma nova calibração, após iniciar o *software* CAM, selecciona-se o ícone relativo à calibração, conforme mostra a Figura D.1.

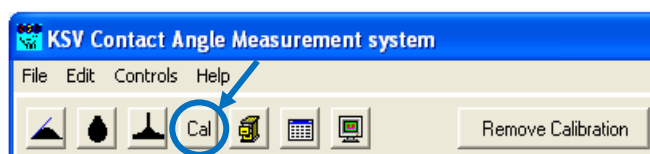


Figura D.1 – Selecção do ícone referente à calibração.

Após este procedimento limpa-se a bola de calibração (com álcool etílico, por exemplo), e colocasse-a no centro da plataforma do tensiómetro. Depois, com ajuda dos ajustes da plataforma (1, 2 e 3 na Figura 3.2), conduz-se a bola de modo a ficar no centro da janela “Image Recorder” e foca-se a imagem, optimizando a distância da câmara, tal como apresentado na Figura D.2.

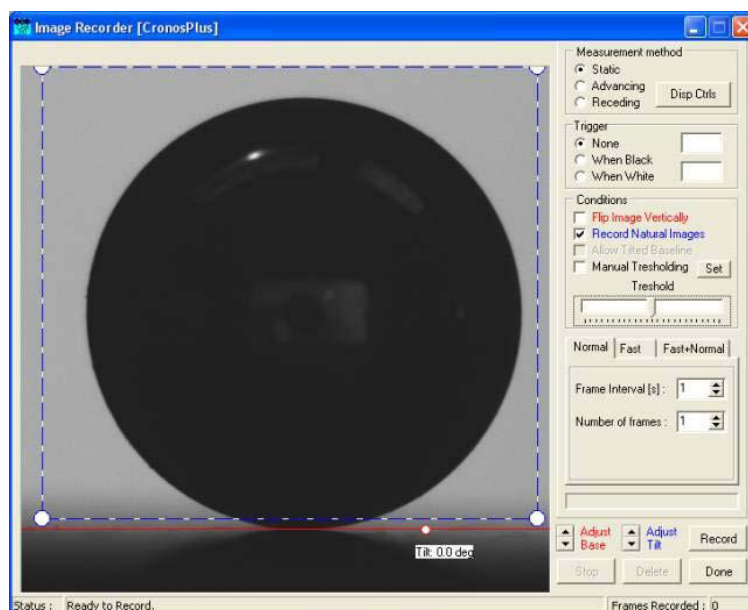


Figura D.2 – Posicionamento da bola de calibração.

Posteriormente à colocação da bola no centro da plataforma, certifica-se que os campos “Frame Interval [s]” e “Number of Frames” estão preenchidos com o número 1. Seguidamente, carrega-se em “Record”, e quando a gravação acabar, prime-se o botão “Done” para continuar, aparecendo a janela exposta na Figura D.3.

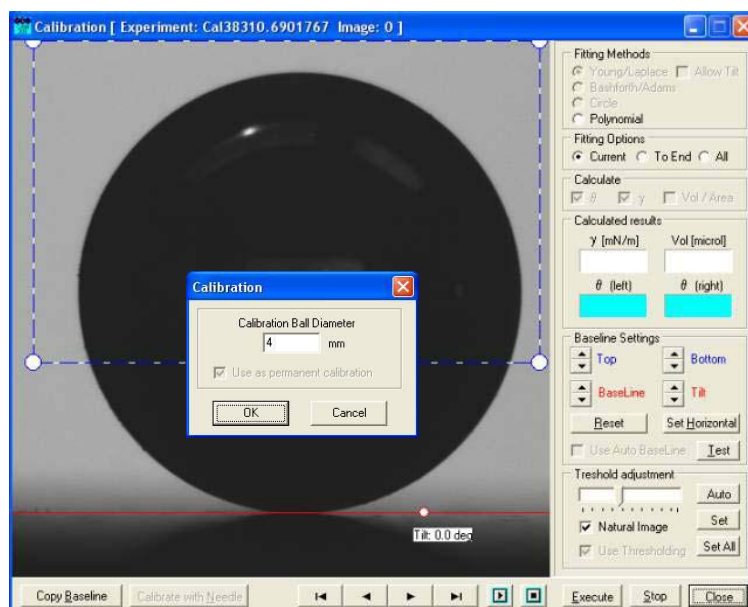


Figura D.3 – Selecção da bola de calibração.

Depois, selecciona-se aproximadamente 2/3 da bola e carrega-se em “Execute”, aparecendo uma janela onde se insere o diâmetro da bola, 4 mm, e prime-se em “Ok”. Seguidamente aparece uma curva lilás à volta da bola mostrando o ajuste efectuado pelo software (Figura D.4).

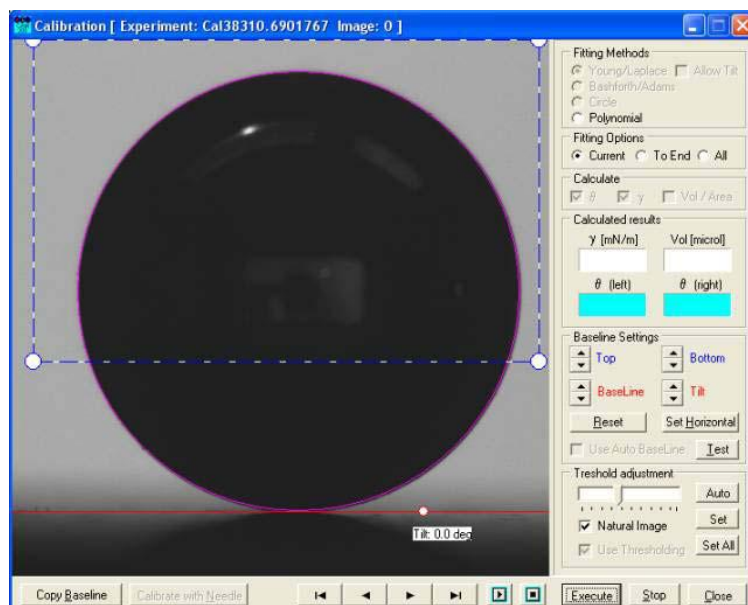


Figura D.4 – Ajuste à bola de calibração.

Para finalizar o processo de medição, carrega-se em “Close”.

## Anexo E - Calibração da Temperatura no Interior da Cuvete

A temperatura seleccionada no banho termostaticado não corresponde à temperatura do sistema líquido-líquido no interior da cuvete, uma vez que a camisa utilizada para o aquecimento/arrefecimento da cuvete não cobre toda a sua superfície, ficando o topo em contacto com ambiente. Assim, surgiu a necessidade de calibrar a temperatura no interior da cuvete. A calibração permitiu regular a temperatura do banho de modo ao líquido no interior da cuvete adquirir a temperatura pretendida.

Para calibrar a temperatura no interior da cuvete, em primeiro lugar, regulou-se o botão do banho termostaticado para uma determinada temperatura ( $T_B$ ), depois registou-se o valor da temperatura real banho, que é medida por um sensor colocado no interior do banho e exibida através de um visor ( $T_V$ ), por fim mediu-se, com um termopar, a temperatura da água destilada saturada com tolueno no interior da cuvete ( $T_C$ ). A Tabela E.1 mostra o registo das temperaturas medidas na calibração.

Tabela E.1 – Registo das temperaturas mensuradas aquando da calibração da temperatura no interior da cuvete.

$T_B \pm 0,6$ (°C)	$T_V \pm 0,1$ (°C)				$T_C \pm 0,1$ (°C)			
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média
<b>16,0</b>	15,2	15,0	14,9	<b>15,0</b>	15,8	15,7	15,6	<b>15,7</b>
<b>20,0</b>	19,0	18,8	18,9	<b>18,9</b>	19,5	19,4	19,4	<b>19,4</b>
<b>24,0</b>	22,7	22,7	22,6	<b>22,7</b>	23,1	23,0	23,1	<b>23,1</b>
<b>28,0</b>	26,6	26,4	26,5	<b>26,5</b>	26,9	26,8	26,8	<b>26,8</b>
<b>32,0</b>	30,3	30,3	30,4	<b>30,3</b>	30,6	30,5	30,5	<b>30,5</b>

A Figura E.1 apresenta os gráficos da temperatura média dos três ensaios exibida no visor em função da temperatura média dos três ensaios da cuvete e da temperatura regulada através do botão em função da temperatura média dos três ensaios exibida no visor, assim como as respectivas rectas de ajuste.

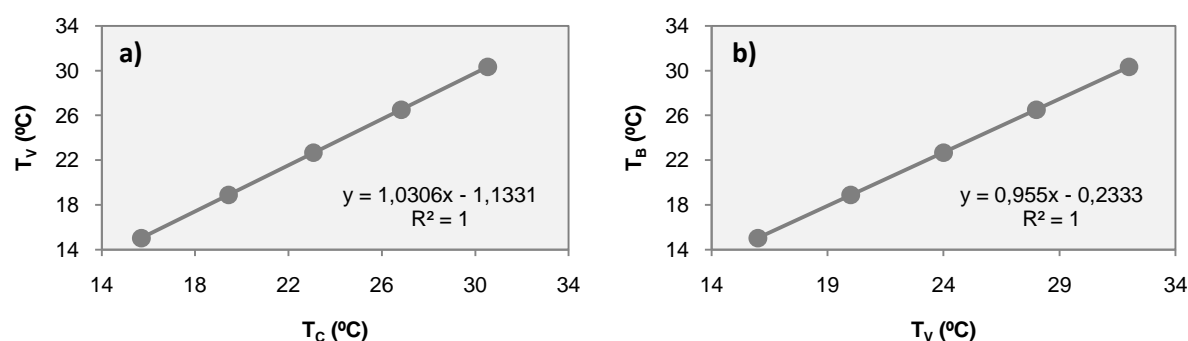


Figura E.1 – Temperatura exibida no visor em função da temperatura na cuvete (a); Temperatura regulada em função da temperatura exibida no visor (b).

A partir da recta de ajuste aos pontos do gráfico a) da Figura E.1, com a temperatura pretendida no interior da cuvete, retira-se a temperatura a que o banho termostatizado deve estar, e com esta temperatura, através da recta de ajuste aos pontos do gráfico a) da Figura E.1, retira-se a posição do botão de regulação do banho.

A Tabela E.2 mostra a temperatura a que o banho termostatizado deve estar, bem como a posição do botão, para ter no interior da cuvete as temperaturas pretendidas para a realização das experiências executadas na presente tese.

Tabela E.2 – Valores das temperaturas utilizadas nas experiências realizadas.

$T_C$ (°C)	$T_V$ (°C)	$T_B$ (°C)
17,0	16,4	15,4
20,0	19,5	18,4
23,0	22,6	21,3
26,0	25,7	24,3
29,0	28,8	27,2

A calibração foi efectuada com a temperatura ambiente aproximadamente igual a 23°C. Esta temperatura não pôde ser mantida constante durante a realização de todo o trabalho experimental, o que provocava ligeiras diferenças na temperatura no interior da cuvete relativamente à que se esperava após regular a temperatura do banho termostatizado, de acordo com a calibração efectuada. Portanto, sempre que se mudava a temperatura de operação, verificava-se se o líquido contido na cuvete possuía a temperatura pretendida.



## Anexo F - Resultados Experimentais

Como já foi referido no subcapítulo 4.1, em cada ensaio, o *software* do tensiómetro fornece 20 resultados de cada parâmetro mensurado, sendo no total seis parâmetros. Colocar neste anexo toda a informação retirada do *software* resultaria num grande volume de dados, desta forma serão apenas apresentados, para cada ensaio, as médias, do volume ( $V$ ) e área da gota ( $A_G$ ), da tensão interfacial ( $\gamma$ ) e do factor forma ( $\beta$ ), obtidas pelo tensiómetro para cada parâmetro.

Além dos dados obtidos pelo *software*, neste anexo também se mostrará os resultados dos testes estatísticos que não foram mostrados no corpo do relatório, bem como eventuais cálculos necessários à compreensão do capítulo 4.

### Anexo F.1 - Variação do Volume da Gota

Na Figura F.1 encontram-se os valores da tensão interfacial entre a água destilada e o tolueno, mutuamente saturados, obtidos pelo tensiómetro, para cada ensaio de volume da gota programado igual 15  $\mu\text{L}$  e representados na Tabela 4.2, do subcapítulo 4.1.

As Tabelas F.1 e F.2 mostram os valores médios do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma obtidos pelo *software* do tensiómetro, para cada ensaio, assim como a média ( $m$ ), o desvio-padrão ( $s$ ) e o coeficiente de variação ( $cv$ ) de todos os ensaios, para cada volume programado, no momento A (após primeira reparação da bureta) e B (após quarta reparação da bureta), respectivamente.

Na Tabela F.1, o ensaio um, do volume 10, encontra-se em itálico, de modo a ser destacado dos restantes valores, pois como o valor da tensão interfacial é muito diferente dos outros, este ensaio foi desprezado sem ser aplicado qualquer critério de identificação de *outliers*.

Nas Tabelas F.1 e F.2, os valores que se encontram sublinhados, representam *outliers*. Estes foram identificados através do critério de Chauvenet, com a excepção dos valores respeitantes aos volumes 25, 30 e 40, no momento A, que por não apresentarem distribuição normal, a identificação dos *outliers* é efectuada a partir do diagrama de extremos e quartis. Estes métodos de identificação de *outliers* são descritos à posteriori ainda neste anexo (ver Tabelas F.3 e F.4 e Figura F.2).

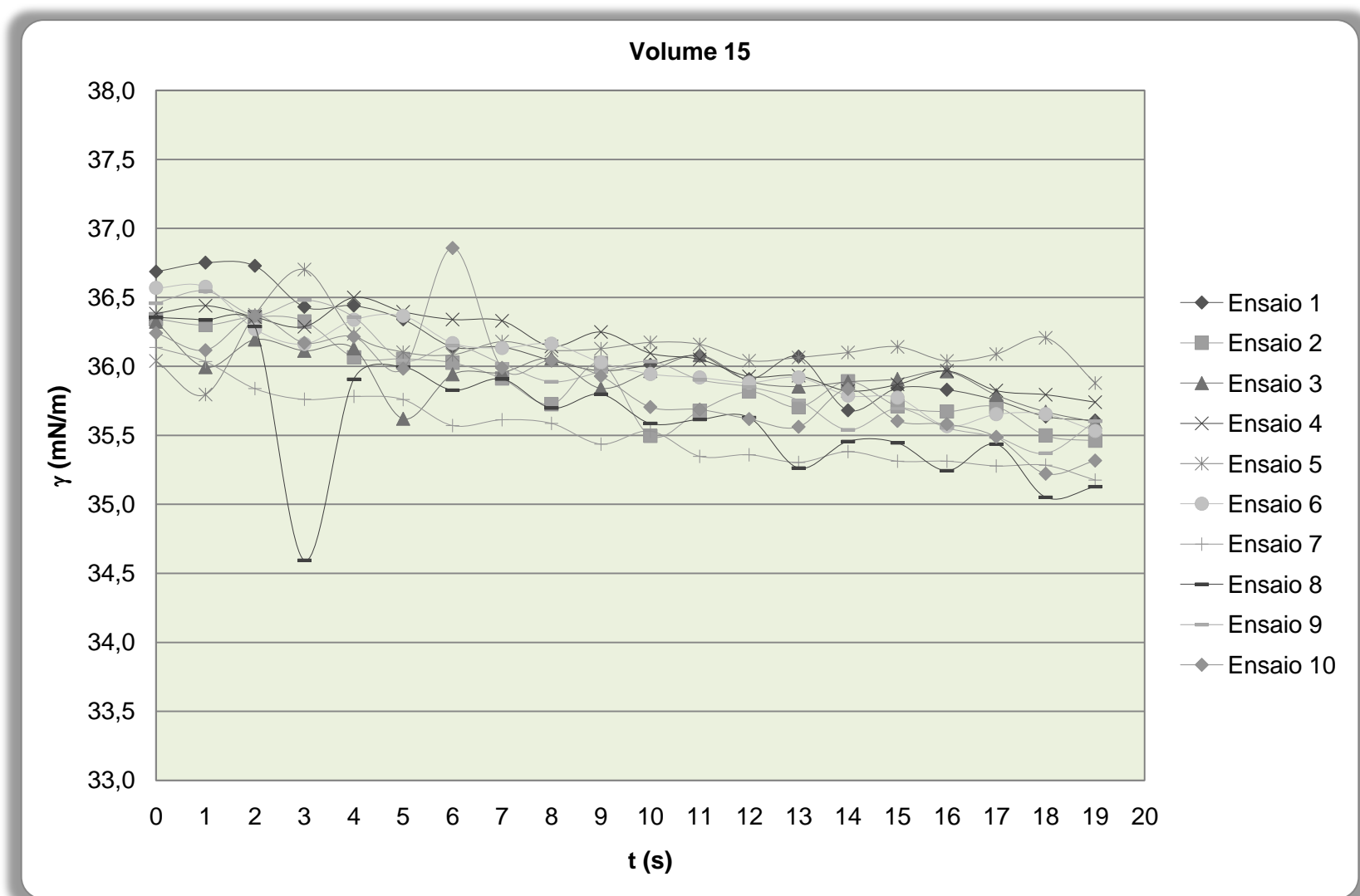


Figura F.1 – Valores da tensão interfacial para cada ensaio de volume programado igual a 15 $\mu$ L, no momento B, ao longo de vinte segundos.

Tabela F.1 – Valores médios de volume da gota, tensão interfacial, área da gota e factor forma, para cada ensaio, no momento A.

$V_B$ ( $\mu\text{L}$ )	Parâmetro	Ensaio										$m$	$s$	$cv$ (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
10	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	9,66	9,51	9,55	9,48	9,50	9,32	9,64	9,43	9,39	9,61	9,51	0,11	1,17
	$\gamma$ (mN/m)	8,48	28,39	30,75	30,08	30,71	30,10	30,96	31,79	31,83	31,85	28,49	7,11	24,96
	$\beta$	0,2230	0,0735	0,0686	0,0696	0,0686	0,0688	0,0685	0,0658	0,0656	0,0666	0,0839	0,0490	58,38
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	20,77	21,38	21,40	21,32	21,33	21,04	21,57	21,28	21,20	21,57	21,29	0,24	1,13
15	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	14,26	13,59	13,99	13,54	14,12	14,16	14,21	14,38	14,43	14,25	14,09	0,30	2,16
	$\gamma$ (mN/m)	30,60	30,61	30,52	32,68	32,53	32,26	31,43	32,06	33,13	33,55	31,94	1,10	3,44
	$\beta$	0,0885	0,0858	0,0876	0,0805	0,0832	0,0838	0,0860	0,0851	0,0826	0,0810	0,0844	0,0027	3,17
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	28,15	27,15	27,81	27,20	27,95	28,04	28,20	28,52	28,57	28,31	27,99	0,49	1,75
20	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	18,81	18,94	19,12	19,07	18,85	18,88	19,06	19,02	18,84	18,88	18,95	0,11	0,59
	$\gamma$ (mN/m)	33,08	33,62	33,82	33,76	33,48	33,89	34,31	34,50	34,69	34,51	33,97	0,52	1,53
	$\beta$	0,0976	0,0965	0,0965	0,0965	0,0965	0,0956	0,0950	0,0944	0,0934	0,0939	0,0956	0,0014	1,43
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	34,13	34,28	34,49	34,45	34,18	34,19	34,45	34,36	34,11	34,20	34,29	0,14	0,41
25	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	23,77	23,83	23,60	23,71	23,53	23,49	23,60	23,52	23,28	23,54	23,59	0,16	0,66
	$\gamma$ (mN/m)	33,76	33,12	33,89	33,94	34,13	34,07	33,95	34,17	34,24	34,17	33,94	0,33	0,96
	$\beta$	0,1105	0,1126	0,1096	0,1096	0,1087	0,1088	0,1093	0,1083	0,1075	0,1086	0,1094	0,0014	1,29
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	39,93	40,01	39,72	39,78	39,69	39,62	39,73	39,68	39,39	39,66	39,72	0,17	0,42
30	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	27,20	27,93	28,06	28,19	27,90	27,71	27,81	27,89	27,87	28,00	27,85	0,27	0,96
	$\gamma$ (mN/m)	34,48	33,96	34,06	34,01	34,13	34,07	34,05	34,09	34,15	34,19	34,12	0,14	0,42
	$\beta$	0,1177	0,1212	0,1213	0,1218	0,1206	0,1202	0,1207	0,1207	0,1205	0,1207	0,1205	0,0011	0,92
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	43,70	44,45	44,61	44,75	44,44	44,22	44,30	44,46	44,40	44,58	44,39	0,29	0,65
35	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	32,17	32,54	32,63	32,56	32,67	32,70	32,44	32,84	32,43	32,66	32,56	0,18	0,56
	$\gamma$ (mN/m)	34,11	34,18	34,22	34,28	34,26	34,24	34,29	34,20	34,32	34,14	34,22	0,07	0,20
	$\beta$	0,1315	0,1320	0,1323	0,1319	0,1321	0,1322	0,1315	0,1327	0,1314	0,1325	0,1320	0,0004	0,33
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	48,89	49,31	49,42	49,32	49,41	49,48	49,23	49,60	49,16	49,41	49,32	0,20	0,40
40	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	39,62	39,84	39,46	39,44	39,13	38,96	39,24	38,79	39,17	39,05	39,27	0,32	0,82
	$\gamma$ (mN/m)	34,84	35,55	35,62	35,60	35,73	35,63	35,71	35,75	35,71	35,73	35,59	0,27	0,76
	$\beta$	0,1461	0,1439	0,1429	0,1428	0,1418	0,1418	0,1421	0,1410	0,1419	0,1416	0,1426	0,0015	1,03
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	56,27	56,47	56,13	56,13	55,82	55,68	55,93	55,47	55,87	55,76	55,95	0,30	0,54
43	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	39,67	41,02	41,22	41,08	41,14	41,54	41,38	41,49	41,67	41,57	41,18	0,57	1,40
	$\gamma$ (mN/m)	34,90	34,85	35,07	35,05	35,08	35,07	35,07	35,19	35,10	35,17	35,05	0,10	0,30
	$\beta$	0,1460	0,1490	0,1486	0,1485	0,1485	0,1493	0,1490	0,1488	0,1495	0,1490	0,1486	0,0010	0,67
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	56,32	57,68	57,83	57,67	57,80	58,13	57,99	58,09	58,26	58,18	57,79	0,56	0,97

Tabela F.2 – Valores médios de volume da gota, tensão interfacial, área da gota e factor forma, para cada ensaio, no momento B.

$V_B$ ( $\mu\text{L}$ )	Parâmetro	Ensaio										$m$	$s$	$cv$ (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
10	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	9,91	9,86	9,59	9,63	9,63	9,68	9,69	9,69	9,68	9,88	9,72	0,12	1,19
	$\gamma$ (mN/m)	36,62	36,62	36,64	36,79	36,55	36,65	36,79	36,66	36,91	36,54	36,68	0,12	0,32
	$\beta$	0,0592	0,0590	0,0579	0,0579	0,0582	0,0583	0,0581	0,0583	0,0579	0,0592	0,0584	0,0005	0,91
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	22,01	21,92	21,57	21,57	21,61	21,69	21,70	21,69	21,62	22,00	21,74	0,17	0,80
15	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	13,71	14,55	14,44	14,56	14,50	14,58	14,61	14,66	14,31	14,53	14,45	0,28	1,91
	$\gamma$ (mN/m)	36,10	35,89	35,94	36,12	36,13	36,02	35,54	35,63	35,95	35,88	35,92	0,20	0,56
	$\beta$	0,0737	0,0770	0,0765	0,0765	0,0763	0,0768	0,0779	0,0779	0,0761	0,0769	0,0766	0,0012	1,52
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	27,36	28,52	28,38	28,57	28,49	28,59	28,60	28,61	28,16	28,48	28,38	0,38	1,35
20	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	19,36	19,49	19,38	19,19	19,26	19,34	19,32	19,37	19,37	19,27	19,33	0,08	0,42
	$\gamma$ (mN/m)	35,25	35,53	35,58	35,71	35,74	35,88	35,66	35,82	35,60	35,63	35,64	0,18	0,49
	$\beta$	0,0936	0,0933	0,0929	0,0920	0,0921	0,0920	0,0925	0,0922	0,0928	0,0924	0,0926	0,0006	0,60
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	34,60	34,76	34,63	34,40	34,48	34,58	34,54	34,61	34,56	34,48	34,56	0,10	0,28
25	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	23,90	23,95	24,04	24,01	24,11	24,05	24,08	23,98	24,13	24,13	24,04	0,08	0,32
	$\gamma$ (mN/m)	35,23	35,41	35,36	35,46	35,45	35,46	35,46	35,43	35,35	35,50	35,41	0,08	0,22
	$\beta$	0,1067	0,1063	0,1067	0,1063	0,1066	0,1064	0,1065	0,1063	0,1069	0,1065	0,1065	0,0002	0,19
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	39,88	39,97	40,07	40,07	40,17	40,04	40,08	39,96	40,16	40,20	40,06	0,10	0,25
30	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	29,32	29,33	29,28	29,33	29,24	29,19	29,17	29,23	29,07	29,15	29,23	0,09	0,30
	$\gamma$ (mN/m)	35,64	35,63	35,64	35,52	35,68	35,58	35,58	35,66	35,55	35,59	35,61	0,05	0,14
	$\beta$	0,1196	0,1196	0,1194	0,1199	0,1192	0,1194	0,1193	0,1192	0,1192	0,1193	0,1194	0,0002	0,19
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	45,84	45,84	45,78	45,86	45,76	45,70	45,68	45,77	45,57	45,65	45,74	0,09	0,21
35	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	33,97	33,86	33,97	34,04	33,88	33,86	33,83	33,83	33,81	33,82	33,89	0,08	0,23
	$\gamma$ (mN/m)	35,30	35,54	35,50	35,42	35,47	35,59	35,45	35,45	35,43	35,35	35,45	0,09	0,24
	$\beta$	0,1318	0,1307	0,1311	0,1315	0,1310	0,1305	0,1309	0,1309	0,1310	0,1312	0,1311	0,0004	0,27
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	50,67	50,57	50,68	50,72	50,58	50,53	50,53	50,52	50,50	50,50	50,58	0,08	0,16
40	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	37,98	39,30	39,40	39,21	39,34	39,17	39,36	39,46	39,37	39,31	39,19	0,43	1,11
	$\gamma$ (mN/m)	35,62	35,33	35,39	35,32	35,44	35,41	35,37	35,21	35,35	35,39	35,38	0,11	0,30
	$\beta$	0,1397	0,1436	0,1436	0,1434	0,1433	0,1430	0,1436	0,1444	0,1437	0,1434	0,1432	0,0013	0,89
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	54,65	55,92	55,96	55,83	55,97	55,78	56,01	56,07	55,97	55,93	55,81	0,42	0,75
43	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	41,18	42,31	42,45	42,30	42,09	42,24	42,26	42,29	42,29	42,26	42,17	0,36	0,85
	$\gamma$ (mN/m)	35,23	35,24	35,27	35,44	35,45	35,38	35,34	35,37	35,43	35,36	35,35	0,08	0,23
	$\beta$	0,1480	0,1503	0,1505	0,1495	0,1491	0,1497	0,1499	0,1498	0,1496	0,1498	0,1496	0,0007	0,46
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	57,67	58,78	58,95	58,80	58,63	58,73	58,72	58,79	58,74	58,73	58,65	0,35	0,60

## Identificação dos *Outliers* e Cálculo das Incertezas

### Crítério de Chauvenet e Incertezas

As Tabelas F.3 e F.4 mostram a aplicação do critério de Chauvenet, em que  $d/s$  corresponde à diferença entre o valor da tensão interfacial de cada ensaio e a tensão interfacial média, a dividir pelo desvio-padrão (valores presentes nas Tabelas F.1 e F.2). O termo rejeitado surge da comparação de  $d/s$  com  $d_{m\acute{a}x}/s$  (valor retirado da Tabela A.2). Se  $d/s$  for maior  $d_{m\acute{a}x}/s$  rejeita-se o valor de  $\gamma$  e recalcula-se a média e o desvio-padrão. O valor de  $d_{m\acute{a}x}/s$  é igual a 1,96 ( $n = 10$ ), à excepção do ensaio um, em que é igual a 1,91 ( $n = 10$ ). Nestas tabelas também se apresentam os valores da incerteza associada à determinação de  $\gamma$ , bem como o número de ensaios ( $n$ ) e o valor de *t-Student* ( $t$ ) (ver Tabela A.1) para cada volume. Para o cálculo das incertezas utilizou-se a equação (2.29), presente no subcapítulo 2.2.2.1.

Tabela F.3 – Aplicação do critério de Chauvenet aos ensaios do momento A e incerteza associada a cada volume.

Ensaio	Volume 10		Volume 15		Volume 20		Volume 35		Volume 43	
	$d/s$	$\gamma$ (mN/m)	$d/s$	$\gamma$ (mN/m)	$d/s$	$\gamma$ (mN/m)	$d/s$	$\gamma$ (mN/m)	$d/s$	$\gamma$ (mN/m)
1			1,28	30,60	1,80	33,08	1,75	34,11	1,56	34,90
2	2,21	Rejeitado	1,27	30,61	0,70	33,62	0,69	34,18	2,05	Rejeitado
3	0,03	30,75	1,36	30,52	0,29	33,82	0,05	34,22	0,20	35,07
4	0,61	30,08	0,71	32,68	0,42	33,76	0,82	34,28	0,08	35,05
5	0,01	30,71	0,57	32,53	0,98	33,48	0,56	34,26	0,30	35,08
6	0,59	30,10	0,31	32,26	0,16	33,89	0,31	34,24	0,17	35,07
7	0,23	30,96	0,49	31,43	0,69	34,31	1,03	34,29	0,14	35,07
8	1,02	31,79	0,12	32,06	1,09	34,50	0,44	34,20	1,31	35,19
9	1,06	31,83	1,15	33,13	1,46	34,69	1,53	34,32	0,43	35,10
10	1,08	31,85	1,54	33,55	1,10	34,51	1,33	34,14	1,13	35,17
<b><i>m</i></b>		<b>31,01</b>		<b>31,94</b>		<b>33,97</b>		<b>34,22</b>		<b>35,08</b>
<b><i>s</i></b>		<b>0,74</b>		<b>1,10</b>		<b>0,52</b>		<b>0,07</b>		<b>0,08</b>
<b><i>n</i></b>		<b>8</b>		<b>10</b>		<b>10</b>		<b>10</b>		<b>9</b>
<b><i>t</i></b>		<b>2,365</b>		<b>2,262</b>		<b>2,262</b>		<b>2,262</b>		<b>2,306</b>
<b><math>\Delta\gamma</math></b>		<b>0,62</b>		<b>0,79</b>		<b>0,37</b>		<b>0,05</b>		<b>0,06</b>

Tabela F.4 – Aplicação do critério de Chauvenet aos ensaios do momento B e incerteza associada a cada volume.

Ensaio	Volume 10		Volume 15		Volume 20		Volume 25		Volume 30		Volume 35		Volume 40		Volume 43	
	<i>d/s</i>	$\gamma$ (mN/m)	<i>d/s</i>	$\gamma$ (mN/m)	<i>d/s</i>	$\gamma$ (mN/m)	<i>d/s</i>	$\gamma$ (mN/m)	<i>d/s</i>	$\gamma$ (mN/m)	<i>d/s</i>	$\gamma$ (mN/m)	<i>d/s</i>	$\gamma$ (mN/m)	<i>d/s</i>	$\gamma$ (mN/m)
1	0,51	36,62	0,96	36,10	2,34	Rejeitado	2,43	Rejeitado	0,61	35,64	1,86	35,30	2,39	Rejeitado	1,61	35,23
2	0,49	36,62	0,17	35,89	0,67	35,53	0,05	35,41	0,46	35,63	1,14	35,54	0,51	35,33	1,42	35,24
3	0,37	36,64	0,10	35,94	0,38	35,58	0,68	35,36	0,65	35,64	0,61	35,50	0,07	35,39	1,04	35,27
4	1,02	36,79	1,06	36,12	0,42	35,71	0,67	35,46	1,79	35,52	0,37	35,42	0,60	35,32	1,14	35,44
5	1,12	36,55	1,11	36,13	0,58	35,74	0,49	35,45	1,58	35,68	0,23	35,47	0,57	35,44	1,27	35,45
6	0,24	36,65	0,53	36,02	1,45	35,88	0,60	35,46	0,56	35,58	1,77	35,59	0,28	35,41	0,40	35,38
7	1,00	36,79	1,99	Rejeitado	0,14	35,66	0,69	35,46	0,55	35,58	0,00	35,45	0,14	35,37	0,17	35,34
8	0,18	36,66	1,53	35,63	1,10	35,82	0,28	35,43	1,08	35,66	0,03	35,45	1,75	35,21	0,23	35,37
9	2,12	Rejeitado	0,17	35,95	0,24	35,60	0,78	35,35	1,20	35,55	0,28	35,43	0,38	35,35	1,06	35,43
10	1,23	36,54	0,23	35,88	0,06	35,63	1,20	35,50	0,28	35,59	1,21	35,35	0,08	35,39	0,15	35,36
<b>m</b>		<b>36,65</b>		<b>35,96</b>		<b>35,68</b>		<b>35,43</b>		<b>35,61</b>		<b>35,45</b>		<b>35,36</b>		<b>35,35</b>
<b>s</b>		<b>0,09</b>		<b>0,16</b>		<b>0,12</b>		<b>0,05</b>		<b>0,05</b>		<b>0,09</b>		<b>0,07</b>		<b>0,08</b>
<b>n</b>		<b>9</b>		<b>9</b>		<b>9</b>		<b>9</b>		<b>10</b>		<b>10</b>		<b>9</b>		<b>10</b>
<b>t</b>		<b>2,306</b>		<b>2,306</b>		<b>2,306</b>		<b>2,306</b>		<b>2,262</b>		<b>2,262</b>		<b>2,306</b>		<b>2,262</b>
<b><math>\Delta\gamma</math></b>		<b>0,07</b>		<b>0,12</b>		<b>0,09</b>		<b>0,06</b>		<b>0,04</b>		<b>0,06</b>		<b>0,05</b>		<b>0,06</b>

A nova média ( $m$ ) e desvio-padrão ( $s$ ) são calculados desprezando os valores rejeitados, tanto para a tensão interfacial como para os restantes parâmetros ( $V$ ,  $A_G$  e  $\beta$ ). As incertezas destes parâmetros são calculadas do mesmo modo, e os seus valores, assim como a nova  $m$  e o novo  $s$ , encontram-se na Tabela 4.2, do subcapítulo 4.1.

Diagrama de Extremos e Quartis e Incertezas

Na Figura F.2 está representado o diagrama de extremos e quartis dos valores da tensão interfacial, para os volumes 25, 30 e 40, do momento A, e os *outliers* (●, ★).

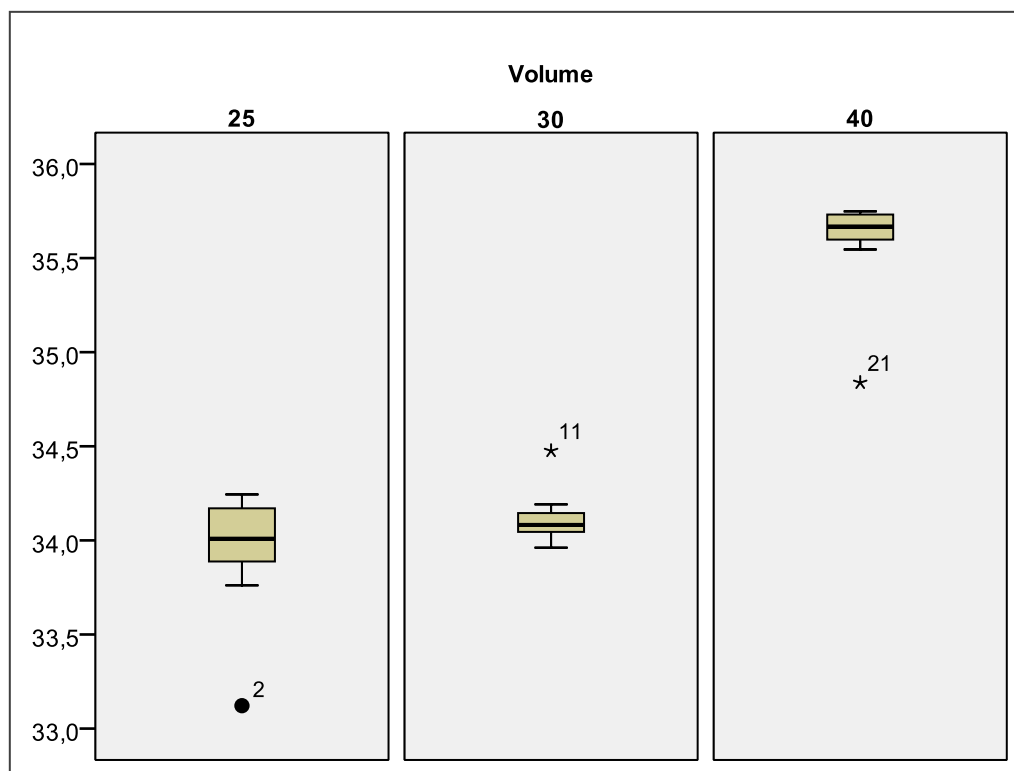


Figura F.2 – Distribuição da tensão interfacial para os volumes 25, 30 e 40 do momento A.

Os pontos 2, 11 e 21, figurados no diagrama de extremos e quartis, são os *outliers* e correspondem aos ensaios 2, 1 e 1 dos respectivos volumes. Depois de desprezar estes valores, para os volumes 25, 30 e 40, a tensão interfacial é 34,04, 34,08 e 35,67 mN/m e a incerteza é 0,12, 0,05 e 0,06 mN/m, respectivamente. As incertezas foram determinadas a partir da equação (2.29).

### Análise Estatística

As Tabelas F.5, F.6 e F.7 mostram o teste à normalidade, homogeneidade de variâncias e *t-Student*, respectivamente, obtidos pelo SPSS, para todos os volumes, no momento A e B, após desprezar os *outliers*.

Tabela F.5 – *Output* do SPSS para o teste à normalidade de todos os volumes, nos momentos A e B.

	Momento (1-A,2-B)	Kolmogorov-Smirnov			Shapiro-Wilk		
		Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
V10 TI (mN/m)	1	,230	8	,200 <sup>+</sup>	,861	8	,124
	2	,252	9	,103	,877	9	,145
V15 TI (mN/m)	1	,232	8	,200 <sup>+</sup>	,857	8	,113
	2	,183	9	,200 <sup>+</sup>	,898	9	,238
V20 TI (mN/m)	1	,181	8	,200 <sup>+</sup>	,973	8	,920
	2	,122	9	,200 <sup>+</sup>	,965	9	,845
V25 TI (mN/m)	1	,176	8	,200 <sup>+</sup>	,967	8	,877
	2	,184	9	,200 <sup>+</sup>	,895	9	,226
V30 TI (mN/m)	1	,129	8	,200 <sup>+</sup>	,978	8	,951
	2	,207	9	,200 <sup>+</sup>	,952	9	,709
V35 TI (mN/m)	1	,143	8	,200 <sup>+</sup>	,945	8	,660
	2	,199	9	,200 <sup>+</sup>	,956	9	,756
V40 TI (mN/m)	1	,231	8	,200 <sup>+</sup>	,918	8	,410
	2	,198	9	,200 <sup>+</sup>	,903	9	,269
V43 TI (mN/m)	1	,278	8	,069	,842	8	,078
	2	,167	9	,200 <sup>+</sup>	,900	9	,251

Tabela F.6 – *Output* do SPSS para o teste à homogeneidade de variâncias entre os volumes dos momentos A e B.

		Levene Statistic	df1	df2	Sig.
V10	Based on Mean	21,733	1	15	,000
	Based on Median	15,724	1	15	,001
	Based on Median and with adjusted df	15,724	1	7,362	,005
	Based on trimmed mean	22,130	1	15	,000
V15	Based on Mean	34,485	1	15	,000
	Based on Median	28,096	1	15	,000
	Based on Median and with adjusted df	28,096	1	8,192	,001
	Based on trimmed mean	34,438	1	15	,000
V20	Based on Mean	5,468	1	15	,034
	Based on Median	5,491	1	15	,033
	Based on Median and with adjusted df	5,491	1	7,904	,048
	Based on trimmed mean	5,476	1	15	,034
V25	Based on Mean	5,945	1	15	,028
	Based on Median	5,466	1	15	,034
	Based on Median and with adjusted df	5,466	1	14,401	,034
	Based on trimmed mean	5,970	1	15	,027
V30	Based on Mean	,001	1	15	,979
	Based on Median	,012	1	15	,914



	Based on Median and with adjusted df	,012	1	15,000	,914
	Based on trimmed mean	,000	1	15	,983
V35	Based on Mean	,327	1	15	,576
	Based on Median	,248	1	15	,626
	Based on Median and with adjusted df	,248	1	12,364	,627
	Based on trimmed mean	,338	1	15	,570
V40	Based on Mean	,653	1	15	,432
	Based on Median	,689	1	15	,419
	Based on Median and with adjusted df	,689	1	12,173	,422
	Based on trimmed mean	,673	1	15	,425
V43	Based on Mean	1,073	1	15	,317
	Based on Median	,888	1	15	,361
	Based on Median and with adjusted df	,888	1	14,090	,362
	Based on trimmed mean	1,130	1	15	,305

 Tabela F.7 – Output do SPSS para o teste *t-Student* entre os volumes dos momentos A e B.

		t-test for Equality of Means						
							95% Confidence Interval of the Difference	
		t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	Lower	Upper
V10	Equal variances assumed	-22,748	15	,000	-5,643105	,248070	-6,171854	-5,114356
	Equal variances not assumed	-21,394	7,172	,000	-5,643105	,263766	-6,263801	-5,022408
V15	Equal variances assumed	-10,869	17	,000	-4,025801	,370389	-4,807253	-3,244348
	Equal variances not assumed	-11,464	9,421	,000	-4,025801	,351158	-4,814797	-3,236804
V20	Equal variances assumed	-9,678	17	,000	-1,716862	,177391	-2,091125	-1,342600
	Equal variances not assumed	-10,178	10,000	,000	-1,716862	,168691	-2,092730	-1,340994
V25	Equal variances assumed	-22,910	16	,000	-1,368961	,059755	-1,495636	-1,242286
	Equal variances not assumed	-22,910	11,911	,000	-1,368961	,059755	-1,499264	-1,238658
V30	Equal variances assumed	-54,431	17	,000	-1,528501	,028081	-1,587747	-1,469255
	Equal variances not assumed	-53,491	14,464	,000	-1,528501	,028575	-1,589604	-1,467398
V35	Equal variances assumed	-35,340	18	,000	-1,225275	,034671	-1,298115	-1,152435
	Equal variances not assumed	-35,340	17,039	,000	-1,225275	,034671	-1,298411	-1,152139

V40	Equal variances assumed	9,435	16	,000	,312528	,033123	,242310	,382746
	Equal variances not assumed	9,435	15,942	,000	,312528	,033123	,242289	,382767
V43	Equal variances assumed	-7,287	17	,000	-,273727	,037566	-,352985	-,194470
	Equal variances not assumed	-7,291	16,832	,000	-,273727	,037541	-,352993	-,194462

## Anexo F.2 - Análise da Repetibilidade e da Reprodutibilidade dos Resultados para o Volume 43

As Tabelas F.8 e F.9 mostram os valores médios do volume ( $V$ ) e área ( $A_G$ ) da gota, da tensão interfacial ( $\gamma$ ) e do factor forma ( $\beta$ ) obtidos pelo *software* do tensiómetro, para cada ensaio, assim como a média ( $m$ ), o desvio-padrão ( $s$ ), o coeficiente de variação ( $cv$ ) e a incerteza ( $\Delta\gamma$ ), de todos os ensaios (70+70), para o primeiro a segundo grupos de ensaios, respectivamente, com água destilada e tolueno puro, mutuamente saturados.

Tabela F.8 – Valores médios do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma, para o 1º e 2º Grupo de Ensaios.

Ensaio	1º Grupo de Ensaios				2º Grupo de Ensaios			
	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$\gamma$ (mN/m)	$\beta$	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$\gamma$ (mN/m)	$\beta$	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )
1	41,18	35,23	0,1480	57,67	41,58	35,03	0,1496	58,16
2	42,31	35,24	0,1503	58,78	41,57	35,11	0,1492	58,15
3	42,45	35,27	0,1505	58,95	41,32	35,06	0,1489	57,92
4	42,30	35,44	0,1495	58,80	41,50	35,00	0,1495	58,09
5	42,09	35,45	0,1491	58,63	41,41	35,06	0,1491	57,99
6	42,24	35,38	0,1497	58,73	41,48	35,08	0,1492	58,05
7	42,26	35,34	0,1499	58,72	41,56	35,00	0,1496	58,12
8	42,29	35,37	0,1498	58,79	41,42	35,01	0,1493	58,04
9	42,29	35,43	0,1496	58,74	41,41	35,01	0,1493	58,01
10	42,26	35,36	0,1498	58,73	41,40	34,96	0,1494	57,99
11	40,98	35,28	0,1474	57,55	41,98	35,16	0,1499	58,54
12	41,89	35,33	0,1491	58,40	41,82	35,16	0,1495	58,49
13	41,87	35,38	0,1489	58,37	41,84	35,16	0,1496	58,51
14	41,92	35,35	0,1491	58,46	41,72	35,24	0,1490	58,33
15	41,95	35,36	0,1491	58,49	41,79	35,19	0,1494	58,37
16	41,83	35,12	0,1498	58,39	41,77	35,15	0,1495	58,36
17	41,89	35,34	0,1491	58,43	41,77	35,08	0,1498	58,33
18	41,90	35,30	0,1492	58,45	41,71	35,13	0,1495	58,31
19	41,03	35,33	0,1473	57,57	41,86	35,09	0,1499	58,45
20	41,97	35,04	0,1504	58,49	41,76	35,11	0,1497	58,35
21	41,85	35,12	0,1499	58,31	41,88	35,15	0,1497	58,49
22	41,72	35,15	0,1494	58,25	41,81	35,14	0,1497	58,41

23	41,75	35,17	0,1494	58,23	41,86	35,24	0,1494	58,43
24	41,88	35,25	0,1494	58,38	41,76	35,31	0,1489	58,34
25	40,38	35,12	0,1467	56,94	41,82	35,26	0,1492	58,41
26	41,89	35,08	0,1501	58,39	41,73	35,08	0,1497	58,31
27	41,91	35,05	0,1502	58,43	41,80	35,12	0,1497	58,38
28	41,87	35,22	0,1495	58,36	41,73	35,21	0,1492	58,29
29	41,98	35,24	0,1496	58,49	41,89	35,18	0,1496	58,48
30	41,78	35,09	0,1498	58,27	41,77	35,24	0,1492	58,34
31	41,87	35,25	0,1494	58,38	41,76	35,24	0,1492	58,34
32	41,90	35,22	0,1495	58,39	41,83	35,23	0,1493	58,42
33	41,89	35,27	0,1493	58,39	41,78	35,21	0,1493	58,35
34	41,17	35,26	0,1478	57,71	41,84	35,18	0,1496	58,40
35	41,89	35,20	0,1496	58,37	41,71	35,18	0,1493	58,29
36	41,85	35,14	0,1498	58,31	41,82	35,18	0,1495	58,38
37	41,78	35,20	0,1494	58,27	41,67	35,23	0,1490	58,23
38	42,09	35,14	0,1502	58,58	41,66	35,21	0,1491	58,22
39	42,02	35,13	0,1501	58,55	41,67	35,21	0,1491	58,23
40	41,86	35,10	0,1499	58,41	41,58	35,16	0,1491	58,14
41	41,83	35,16	0,1496	58,39	41,68	35,32	0,1487	58,23
42	41,73	35,12	0,1496	58,27	41,75	35,28	0,1490	58,31
43	41,28	35,21	0,1483	57,85	41,64	35,26	0,1488	58,20
44	41,82	35,19	0,1495	58,37	41,71	35,20	0,1492	58,27
45	41,85	35,17	0,1496	58,37	41,83	35,24	0,1493	58,38
46	41,94	35,17	0,1498	58,47	41,83	35,13	0,1497	58,39
47	42,02	35,11	0,1502	58,54	41,73	35,13	0,1495	58,31
48	41,92	35,13	0,1499	58,46	41,84	35,23	0,1494	58,42
49	41,94	35,09	0,1501	58,47	41,78	35,23	0,1492	58,36
50	41,80	35,09	0,1498	58,35	41,62	35,19	0,1491	58,20
51	41,98	35,02	0,1504	58,53	41,91	35,37	0,1490	58,49
52	41,98	35,11	0,1501	58,53	41,78	35,28	0,1490	58,37
53	42,01	35,06	0,1504	58,54	41,68	35,33	0,1486	58,27
54	41,95	34,98	0,1505	58,49	41,82	35,19	0,1495	58,37
55	41,90	35,00	0,1504	58,39	41,64	35,32	0,1486	58,18
56	42,07	34,98	0,1508	58,61	41,66	35,28	0,1488	58,21
57	41,89	35,34	0,1491	58,43	41,66	35,22	0,1491	58,20
58	41,90	35,30	0,1492	58,45	41,56	35,27	0,1486	58,16
59	40,68	35,22	0,1470	57,27	41,53	35,30	0,1485	58,11
60	40,16	35,21	0,1459	56,77	41,84	35,29	0,1492	58,38
61	40,98	35,28	0,1474	57,55	41,91	35,25	0,1495	58,49
62	41,89	35,33	0,1491	58,40	41,68	35,39	0,1484	58,26
63	41,87	35,38	0,1489	58,37	41,77	35,27	0,1491	58,33
64	41,92	35,35	0,1491	58,46	41,68	35,31	0,1487	58,27
65	41,95	35,36	0,1491	58,49	41,76	35,24	0,1491	58,34
66	41,83	35,12	0,1498	58,39	41,72	35,21	0,1492	58,30
67	41,89	35,34	0,1491	58,43	41,84	35,31	0,1490	58,44
68	41,90	35,30	0,1492	58,45	41,70	35,28	0,1489	58,30
69	40,68	35,22	0,1470	57,27	41,67	35,28	0,1488	58,23
70	40,16	35,21	0,1459	56,77	41,73	35,31	0,1488	58,31
<b>m</b>	<b>41,77</b>	<b>35,22</b>	<b>0,1493</b>	<b>58,29</b>	<b>41,71</b>	<b>35,20</b>	<b>0,1492</b>	<b>58,29</b>
<b>s</b>	<b>0,48</b>	<b>0,12</b>	<b>0,0011</b>	<b>0,46</b>	<b>0,14</b>	<b>0,10</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,14</b>
<b>cv (%)</b>	<b>1,14</b>	<b>0,33</b>	<b>0,71</b>	<b>0,78</b>	<b>0,33</b>	<b>0,27</b>	<b>0,23</b>	<b>0,24</b>
<b><math>\Delta\gamma</math></b>	<b>0,11</b>	<b>0,03</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,11</b>	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>	<b>0,0001</b>	<b>0,03</b>

Para o cálculo das incertezas a equação (2.29), presente no subcapítulo 2.2.2.1. O Critério de Chauvenet não revelou *outliers*.

### Teste *t-Student*

Na Tabela F.9 apresenta-se o resultado obtido pelo SPSS para a teste *t-Student*, utilizado para comparação das médias entre o 1º e 2º grupo de ensaios.

Tabela F.9 – *Output* do SPSS para o teste *t-Student* entre o 1º e 2º grupo de ensaios.

	t-test for Equality of Means						
						95% Confidence Interval of the Difference	
	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	Lower	Upper
Equal variances assumed	-1,298	138	,197	-.02351357	.01811736	-.05933710	.01230996
Equal variances not assumed	-1,298	132,202	<b>,197</b>	-.02351357	.01811736	-.05935100	.01232386

### Representação de Bland e Altman

A Tabela F.10 mostra os valores da diferença entre a tensão interfacial obtida no grupo 1 e 2 ( $\gamma_1 - \gamma_2$ ), bem como a média e desvio-padrão desta diferença, e o valor médio entre a  $\gamma$  obtida no grupo 1 e 2 ( $\gamma_m = (\gamma_1 + \gamma_2)/2$ ), após ordenação crescente da  $\gamma$  presente na Tabela F.7.

Tabela F.10 – Coordenadas do gráfico da Bland e Altman.

$\gamma_1 - \gamma_2$ (mN/m)	$\gamma_m$ (mN/m)	$\gamma_1 - \gamma_2$ (mN/m)	$\gamma_m$ (mN/m)	$\gamma_1 - \gamma_2$ (mN/m)	$\gamma_m$ (mN/m)	$\gamma_1 - \gamma_2$ (mN/m)	$\gamma_m$ (mN/m)	$\gamma_1 - \gamma_2$ (mN/m)	$\gamma_m$ (mN/m)
0,01	34,97	-0,01	35,12	0,01	35,19	0,02	35,24	0,06	35,31
-0,02	34,99	-0,01	35,13	0,01	35,20	0,03	35,25	0,06	35,31
0,00	35,00	-0,01	35,13	0,01	35,20	0,03	35,25	0,07	35,32
0,02	35,02	-0,01	35,13	0,01	35,20	0,03	35,26	0,07	35,32
0,02	35,03	-0,01	35,13	0,00	35,21	0,04	35,26	0,06	35,33
0,02	35,04	-0,02	35,14	0,00	35,21	0,04	35,26	0,05	35,33
0,00	35,06	-0,02	35,14	0,01	35,21	0,05	35,27	0,05	35,34
0,02	35,07	-0,01	35,15	0,01	35,22	0,05	35,27	0,05	35,34
0,01	35,08	-0,02	35,15	0,01	35,22	0,04	35,28	0,07	35,35
0,01	35,09	-0,01	35,16	0,01	35,22	0,07	35,29	0,07	35,35
0,01	35,09	0,00	35,16	0,01	35,22	0,06	35,30	0,06	35,35
0,01	35,09	-0,01	35,17	0,01	35,23	0,06	35,30	0,10	35,38
0,00	35,11	-0,01	35,18	0,01	35,23	0,06	35,31	0,07	35,41
0,00	35,11	-0,01	35,18	0,02	35,24	0,06	35,31	0,06	35,42
								<b>s</b>	<b>0,02</b>
								<b>m</b>	<b>0,03</b>

### Anexo F.3 - Comparação da Tensão Interfacial do Sistema Água – Tolueno

Além dos valores obtidos anteriormente no estudo da reprodutibilidade, para água destilada e tolueno puro, mutuamente saturados, foram realizados mais trinta ensaios, 20,0°C, mas com água destilada e tolueno puros. As Tabelas F.11 mostra os valores médios do volume ( $V$ ) e área ( $A_G$ ) da gota, da tensão interfacial ( $\gamma$ ) e do factor forma ( $\beta$ ) obtidos pelo *software* do tensiómetro, para cada ensaio, assim como a média ( $m$ ), o desvio-padrão ( $s$ ), o coeficiente de variação ( $cv$ ) e a incerteza ( $\Delta\gamma$ ), de todos os ensaios.

Tabela F.11 – Valores médios do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma, para a água destilada e o tolueno puro, a 20,0°C.

Ensaio	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$\gamma$ (mN/m)	$\beta$	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	Ensaio	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$\gamma$ (mN/m)	$\beta$	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )
1	40,44	36,17	0,1448	57,02	16	41,51	36,25	0,1467	58,25
2	40,48	36,23	0,1446	57,09	17	41,42	36,21	0,1467	58,18
3	41,39	36,12	0,1470	57,96	18	41,07	36,24	0,1458	57,84
4	41,49	36,22	0,1468	58,10	19	41,54	36,17	0,1470	58,31
5	41,37	36,15	0,1468	58,01	20	41,46	36,00	0,1475	58,13
6	41,52	36,16	0,1471	58,11	21	41,32	36,07	0,1470	58,01
7	41,57	36,20	0,1470	58,24	22	41,43	36,08	0,1472	58,11
8	41,39	36,18	0,1467	58,07	23	41,53	35,96	0,1478	58,22
9	41,62	36,20	0,1471	58,33	24	41,46	35,95	0,1477	58,17
10	41,58	36,17	0,1471	58,28	25	41,76	35,81	0,1488	58,37
11	41,35	36,16	0,1467	58,06	26	41,67	35,93	0,1482	58,29
12	41,24	36,19	0,1464	57,99	27	41,75	36,02	0,1480	58,34
13	41,38	36,19	0,1466	58,15	28	41,93	35,97	0,1486	58,58
14	41,32	36,24	0,1463	58,08	29	41,61	35,95	0,1480	58,22
15	41,27	36,31	0,1459	58,04	30	41,51	35,93	0,1479	58,14
					<b><math>m</math></b>	<b>41,41</b>	<b>36,11</b>	<b>0,1470</b>	<b>58,09</b>
					<b><math>s</math></b>	<b>0,31</b>	<b>0,12</b>	<b>0,0009</b>	<b>0,32</b>
					<b><math>cv</math> (%)</b>	<b>0,75</b>	<b>0,34</b>	<b>0,65</b>	<b>0,55</b>
					<b><math>\Delta\gamma</math></b>	<b>0,12</b>	<b>0,05</b>	<b>0,0004</b>	<b>0,12</b>

Para o cálculo das incertezas utilizou-se a equação (2.29), presente no subcapítulo 2.2.2.1.

### Teste Normalidade e Identificação de *Outliers*

A Tabela F.12 e a Figura F.2 mostram o teste à normalidade e o diagrama de extremos e quartis, respectivamente, obtidos pelo SPSS para o sistema água destilada e tolueno puro, a 20,0°C.

Tabela F.12 – *Output* do SPSS para a teste à normalidade dos ensaios realizados para o sistema água destilada e o tolueno puro, a 20,0°C.

	Kolmogorov-Smirnov			Shapiro-Wilk		
	Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
TI (mN/m)	,212	30	,001	,909	30	,014

Como os resultados não seguem uma distribuição normal ( $Sig.<0,05$ ), a identificação de *outliers* é feita através do digrama de extremos e quartis.

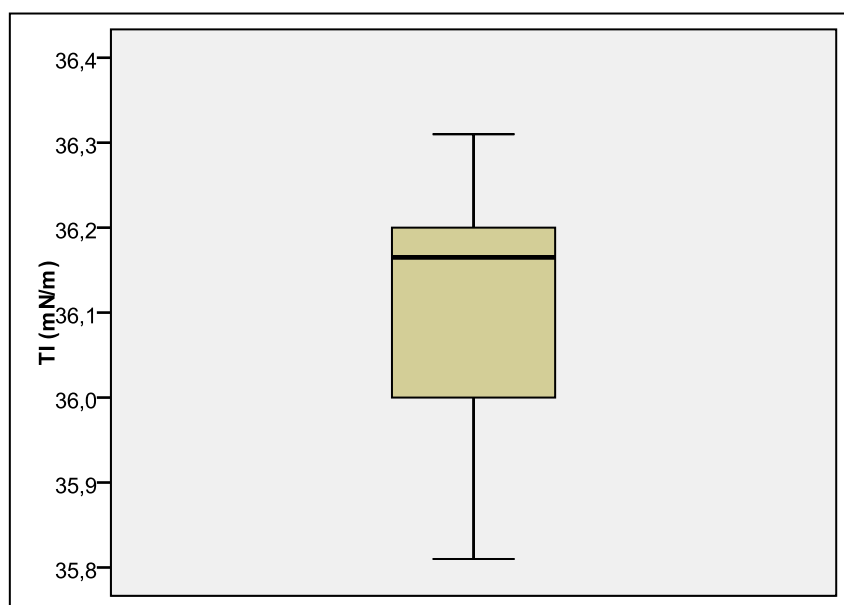


Figura F.3 – Diagrama de extremos e quartis para o sistema água destilada tolueno puro, a 20,0°C.

Pela análise desta figura pode aferir que não existem *outliers*.

#### Anexo F.4 - Estudo da Idade da Gota

De modo a avaliar o comportamento da tensão interfacial ao longo do tempo foram realizados 12 ensaios, durante 30 min, nos quais o tensiómetro registava as leituras de 1 em 1 minutos, com um volume de gota aproximadamente igual a 43  $\mu\text{L}$  e a uma temperatura de 20  $^{\circ}\text{C}$ . Na Tabela 4.12 estão representadas as médias e todos os parâmetros calculados, dos 12 ensaios em cada instante, enquanto A Figura F.4 mostra o diagrama de extremos e quartis para todos os ensaios realizados, em cada instante.

Tabela F.13 – Valores médios do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma, para uma gota de volume equivalente a 43  $\mu\text{L}$  ao longo de 30 minutos.

$t$ (min)	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$\gamma$ (mN/m)	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$\beta$	$t$ (min)	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$\gamma$ (mN/m)	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$\beta$
0	42,32	58,83	35,56	0,1492	16	42,16	58,77	32,99	0,1589
1	42,22	58,74	35,16	0,1504	17	42,16	58,78	32,83	0,1596
2	42,11	58,65	34,94	0,1510	18	42,20	58,82	32,76	0,1600
3	42,05	58,60	34,77	0,1515	19	42,22	58,85	32,63	0,1606
4	42,01	58,57	34,60	0,1521	20	42,25	58,88	32,55	0,1610
5	42,01	58,57	34,45	0,1527	21	42,29	58,93	32,41	0,1617
6	42,01	58,58	34,29	0,1533	22	42,31	58,95	32,36	0,1620
7	42,01	58,58	34,11	0,1540	23	42,35	59,00	32,27	0,1625
8	42,03	58,61	34,02	0,1545	24	42,38	59,03	32,16	0,1630
9	42,04	58,62	33,87	0,1551	25	42,38	59,04	32,54	0,1616
10	42,05	58,63	33,73	0,1556	26	42,45	59,11	32,00	0,1639
11	42,06	58,66	33,61	0,1562	27	42,45	59,11	31,91	0,1643
12	42,04	58,63	33,46	0,1567	28	42,50	59,17	31,77	0,1650
13	42,05	58,65	33,35	0,1572	29	42,60	59,27	31,67	0,1657
14	42,09	58,69	33,24	0,1578	30	42,60	59,30	31,61	0,1659
15	42,13	58,74	33,10	0,1584					

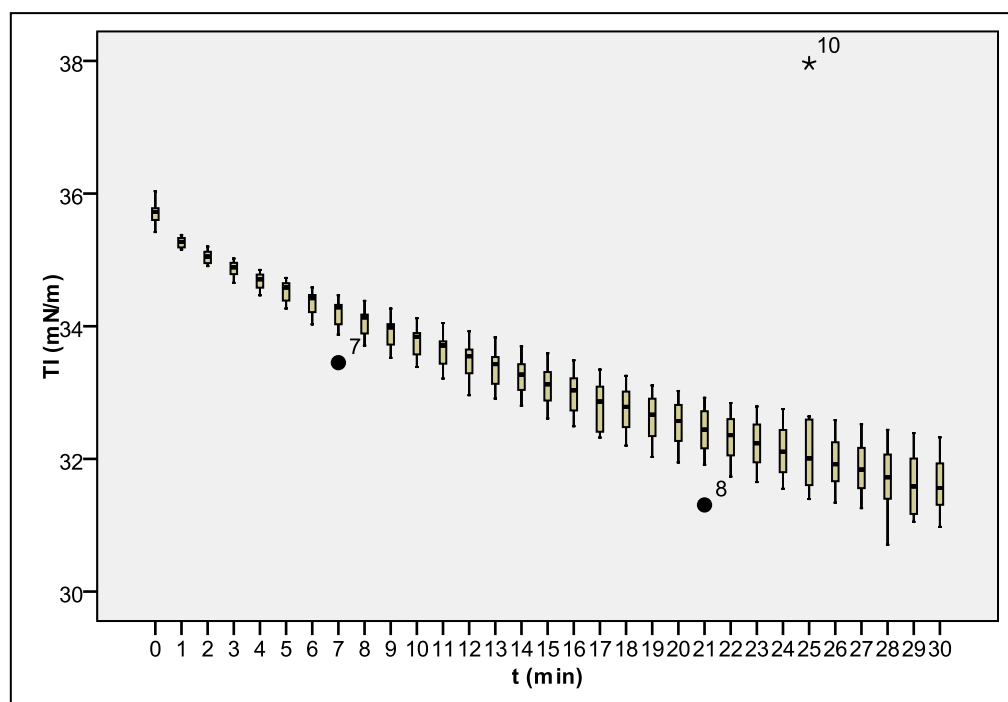


Figura F.4 – Distribuição da tensão interfacial obtido em todos os ensaios ao longo do tempo.

A partir da Figura F.4 constata-se que nos minutos 7, 21 e 25, os ensaios 7, 8 e 10, respectivamente, são *outliers*. Desprezando os valores de todos os parâmetros relativos a estes ensaios, obtém-se a Tabela F.14, onde se mostra o novo valor médio dos parâmetros calculados pelo *software* do tensiómetro, assim como o desvio-padrão, o coeficiente de variação e a incerteza.

A Tabela F.15 apresenta os valores dos parâmetros determinados *software* do tensiómetro, 4 ensaios realizados nas mesmas condições que os anteriores à exceção do tempo, que foi prolongado e registado de 5 em 5 minutos.

Na Tabela F.16 estão representados os valores da tensão interfacial de 7 ensaios realizados nas mesmas condições que os anteriores, mas para um volume da gota equivalente a 40  $\mu\text{L}$ .

A Tabela F.17 mostra os valores do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma, para um ensaio executado, durante toda noite, nas mesmas condições que os anteriores, mas para um volume de gota equivalente a 35  $\mu\text{L}$ .



Tabela F.14 – Valores médios, desvio-padrão, coeficiente de variação e incerteza, do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma, para uma gota de volume equivalente a 43  $\mu\text{L}$  ao longo de 30 minutos.

$t$ (min)	$V$ ( $\mu\text{L}$ )				$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )				$\gamma$ (mN/m)				$\beta$			
	$m$	$s$	$cv$ (%)	$\Delta$	$m$	$s$	$cv$ (%)	$\Delta$	$m$	$s$	$cv$ (%)	$\Delta$	$m$	$s$	$cv$ (%)	$\Delta$
0	42,32	0,42	1,00	0,27	58,83	0,41	0,69	0,26	35,56	0,33	0,93	0,21	0,0006	0,1492	0,40	0,0004
1	42,22	0,44	1,05	0,28	58,74	0,43	0,73	0,27	35,16	0,24	0,68	0,15	0,0006	0,1504	0,37	0,0004
2	42,11	0,48	1,13	0,30	58,65	0,46	0,79	0,29	34,94	0,23	0,67	0,15	0,0009	0,1510	0,58	0,0006
3	42,05	0,54	1,27	0,34	58,60	0,52	0,89	0,33	34,77	0,22	0,64	0,14	0,0012	0,1515	0,76	0,0007
4	42,01	0,55	1,32	0,35	58,57	0,54	0,92	0,34	34,60	0,21	0,60	0,13	0,0013	0,1521	0,84	0,0008
5	42,01	0,60	1,42	0,38	58,57	0,58	1,00	0,37	34,45	0,22	0,63	0,14	0,0015	0,1527	0,99	0,0010
6	42,01	0,63	1,50	0,40	58,58	0,62	1,06	0,39	34,29	0,21	0,61	0,13	0,0017	0,1533	1,09	0,0011
7	41,94	0,65	1,54	0,43	58,51	0,63	1,08	0,42	34,17	0,20	0,59	0,14	0,0017	0,1536	1,10	0,0011
8	42,03	0,67	1,60	0,43	58,61	0,66	1,12	0,42	34,02	0,21	0,61	0,13	0,0019	0,1545	1,26	0,0012
9	42,04	0,71	1,68	0,45	58,62	0,69	1,18	0,44	33,87	0,22	0,64	0,14	0,0021	0,1551	1,34	0,0013
10	42,05	0,74	1,75	0,47	58,63	0,72	1,23	0,46	33,73	0,22	0,65	0,14	0,0021	0,1556	1,38	0,0014
11	42,06	0,73	1,73	0,46	58,66	0,71	1,21	0,45	33,61	0,23	0,69	0,15	0,0022	0,1562	1,42	0,0014
12	42,04	0,73	1,74	0,46	58,63	0,72	1,22	0,46	33,46	0,25	0,75	0,16	0,0023	0,1567	1,48	0,0015
13	42,05	0,76	1,81	0,48	58,65	0,75	1,28	0,48	33,35	0,26	0,77	0,16	0,0024	0,1572	1,53	0,0015
14	42,09	0,76	1,80	0,48	58,69	0,75	1,27	0,47	33,24	0,25	0,75	0,16	0,0024	0,1578	1,51	0,0015
15	42,13	0,75	1,79	0,48	58,74	0,74	1,26	0,47	33,10	0,27	0,82	0,17	0,0025	0,1584	1,55	0,0016
16	42,16	0,76	1,81	0,49	58,77	0,75	1,28	0,48	32,99	0,28	0,85	0,18	0,0025	0,1589	1,58	0,0016
17	42,16	0,75	1,79	0,48	58,78	0,74	1,27	0,47	32,83	0,32	0,97	0,20	0,0027	0,1596	1,66	0,0017
18	42,20	0,78	1,84	0,49	58,82	0,76	1,30	0,49	32,76	0,30	0,92	0,19	0,0027	0,1600	1,66	0,0017
19	42,22	0,76	1,79	0,48	58,85	0,75	1,27	0,48	32,63	0,31	0,96	0,20	0,0027	0,1606	1,66	0,0017
20	42,25	0,77	1,82	0,49	58,88	0,76	1,30	0,49	32,55	0,31	0,94	0,20	0,0027	0,1610	1,66	0,0017
21	42,25	0,79	1,88	0,53	58,88	0,78	1,33	0,53	32,51	0,27	0,83	0,18	0,0026	0,1612	1,60	0,0017
22	42,31	0,74	1,74	0,47	58,95	0,73	1,24	0,47	32,36	0,32	0,99	0,20	0,0027	0,1620	1,64	0,0017
23	42,35	0,72	1,70	0,46	59,00	0,72	1,22	0,46	32,27	0,33	1,03	0,21	0,0027	0,1625	1,66	0,0017
24	42,38	0,75	1,77	0,48	59,03	0,75	1,27	0,48	32,16	0,35	1,09	0,22	0,0028	0,1630	1,72	0,0018
25	42,31	0,75	1,77	0,50	58,97	0,76	1,28	0,51	32,04	0,39	1,21	0,26	0,0029	0,1634	1,79	0,0020
26	42,45	0,82	1,92	0,52	59,11	0,81	1,37	0,52	32,00	0,36	1,12	0,23	0,0030	0,1639	1,81	0,0019
27	42,45	0,84	1,99	0,54	59,11	0,84	1,42	0,53	31,91	0,36	1,13	0,23	0,0030	0,1643	1,83	0,0019
28	42,50	0,88	2,08	0,56	59,17	0,88	1,49	0,56	31,77	0,47	1,47	0,30	0,0035	0,1650	2,13	0,0022
29	42,60	0,93	2,19	0,63	59,27	0,93	1,57	0,62	31,67	0,42	1,34	0,28	0,0036	0,1657	2,15	0,0024
30	42,60	0,91	2,12	0,76	59,30	0,90	1,53	0,76	31,61	0,46	1,45	0,38	0,0036	0,1659	2,17	0,0030

Tabela F.15 – Valores do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma, para uma gota de volume equivalente a 43  $\mu\text{L}$ , para todos os ensaios, ao longo de 155 minutos.

$t$ (min)	Ensaio 1				Ensaio 2				Ensaio 3				Ensaio 4			
	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$\gamma$ ( $\text{mN/m}$ )	$\beta$	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$\gamma$ ( $\text{mN/m}$ )	$\beta$	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$\gamma$ ( $\text{mN/m}$ )	$\beta$	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$\gamma$ ( $\text{mN/m}$ )	$\beta$
0	41,89	58,43	35,36	0,1490	42,10	58,59	35,43	0,1492	41,96	58,38	35,42	0,1490	41,29	57,85	35,39	0,1476
5	41,54	58,12	34,24	0,1525	41,64	58,18	34,65	0,1512	41,86	58,32	34,51	0,1522	41,43	58,02	34,41	0,1516
10	41,54	58,15	33,64	0,1549	41,66	58,21	34,04	0,1536	41,84	58,32	33,98	0,1543	41,37	57,98	33,86	0,1537
15	41,58	58,20	33,07	0,1573	41,77	58,34	33,53	0,1559	41,78	58,28	33,47	0,1562	41,36	57,99	33,23	0,1562
20	41,57	58,22	32,51	0,1597	41,96	58,53	33,06	0,1582	41,84	58,36	33,06	0,1580	41,37	58,02	32,70	0,1584
25	41,61	58,27	32,11	0,1615	42,12	58,70	32,61	0,1605	41,76	58,30	32,64	0,1596	41,35	58,02	32,14	0,1608
30	41,66	58,35	31,68	0,1635	42,15	58,76	32,22	0,1623	41,76	58,32	32,33	0,1609	41,42	58,11	31,70	0,1629
35	41,56	58,27	31,32	0,1649	42,14	58,76	31,86	0,1638	41,68	58,25	32,00	0,1622	41,33	58,04	31,33	0,1643
40	41,56	58,28	31,05	0,1661	42,16	58,79	31,58	0,1651	41,68	58,26	31,76	0,1633	41,30	58,03	31,02	0,1657
45	41,57	58,31	30,79	0,1674	42,28	58,93	31,31	0,1666	41,55	58,16	31,54	0,1639	41,29	58,05	30,73	0,1670
50	41,42	58,21	31,49	0,1638	42,43	59,09	31,10	0,1679	41,58	58,20	31,27	0,1652	41,26	58,03	30,47	0,1682
55	41,65	58,43	30,24	0,1702	42,59	59,25	30,90	0,1692	41,58	58,22	31,18	0,1656	41,24	58,02	30,25	0,1692
60	41,66	58,46	29,90	0,1719	42,75	59,43	30,67	0,1707	41,54	58,18	30,87	0,1670	41,22	58,03	30,19	0,1694
65	41,67	58,48	29,66	0,1731					41,53	58,19	30,74	0,1676	41,17	57,99	29,84	0,1710
70	41,82	58,65	29,42	0,1746					41,52	58,18	30,58	0,1683	41,22	58,05	29,71	0,1718
75	41,84	58,69	29,26	0,1755					41,46	58,14	30,41	0,1690	41,13	57,97	29,55	0,1724
80	41,77	58,65	29,10	0,1762					41,52	58,20	30,27	0,1698	41,07	57,93	29,40	0,1730
85	41,86	58,76	28,89	0,1775					41,50	58,19	30,13	0,1704	41,05	57,92	29,35	0,1731
90	42,01	58,94	28,74	0,1786									41,08	57,97	29,15	0,1742
95	42,03	58,98	28,57	0,1795									41,08	57,97	28,90	0,1755
100	42,14	59,18	28,47	0,1803									41,05	57,96	29,01	0,1749
105													41,04	57,96	28,79	0,1760
110													41,00	57,93	28,72	0,1763
115													40,95	57,89	28,61	0,1767
120													40,90	57,85	28,50	0,1772
125													40,88	57,85	28,41	0,1776
130													40,87	57,84	28,31	0,1781
135													40,80	57,79	28,22	0,1784
140													40,82	57,83	28,12	0,1790
145													40,71	57,72	28,03	0,1792
150													40,64	57,66	27,97	0,1794
155													40,57	57,61	27,90	0,1796

Tabela F.16 – Valores da tensão interfacial de uma gota de volume equivalente a 43  $\mu\text{L}$ , para todos os ensaios, ao longo de 240 minutos.

$t$ (min)	$\gamma$ (mN/m)							$t$ (min)	$\gamma$ (mN/m)			
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 6	Ensaio 7
0	39,29	35,68	35,64	35,68	35,76	35,73	35,62	125,00	41,88	30,51	28,69	29,22
5	38,91	34,84	34,18	33,94	34,94	34,53	34,56	130,00	41,82	30,45	28,58	29,73
10	39,22	34,26	33,29	32,86	34,23	33,72	33,96	135,00	41,87	30,43	28,47	29,66
15	39,44	33,79	32,53	31,96	33,56	33,10	33,35	140,00	42,06	30,37	28,42	29,60
20	39,77	33,38	31,94	31,22	32,49	32,58	32,84	145,00	42,21	30,30	28,33	29,53
25	39,90	33,04	31,42	30,58	32,55	32,11	31,94	150,00	42,43	30,28	28,30	29,66
30	40,08	32,69	31,05		32,17	31,72	32,06	155,00	42,60	30,24	28,22	29,45
35	40,27	32,37	30,72		31,80	31,41	31,73	160,00	42,64	30,23		29,35
40	40,50	32,18	30,44		31,49	31,16	31,50	165,00	42,55	30,20		
45	40,56	31,97	30,17		31,24	30,91	31,27	170,00	42,55	30,14		
50	40,57	31,81	29,99		31,02	30,70	31,09	175,00	42,50	30,09		
55	40,61	31,68	29,73		30,86	30,48	30,94	180,00	42,57	30,06		
60	40,70	31,58	29,41		30,67	30,25	30,84	185,00	42,52	30,03		
65	40,63	31,42	29,02		30,53	30,05	30,69	190,00	42,60	30,00		
70	40,60	31,30	28,84		30,44	29,89	30,60	195,00	42,53	29,99		
75	40,74	31,21	28,65		30,27	29,71	30,48	200,00	42,49	29,95		
80	40,84	31,10	28,43		30,14	29,57	30,40	205,00	42,53	29,92		
85	40,88	30,99	28,20		29,99	29,45	30,30	210,00	42,56	29,89		
90	41,12	30,91	28,02		29,86	29,33	30,19	215,00	42,53	29,84		
95	41,30	30,85	27,89		29,77	29,20	30,16	220,00	42,72	29,82		
100	41,56	30,79	27,75		29,70	29,12	30,59	225,00		29,78		
105	41,62	30,72	27,63		29,55	29,04	29,99	230,00		29,76		
110	41,80	30,68	27,51		29,47	28,93	29,94	235,00		29,73		
115	41,76	30,64	27,40		29,40	28,84	29,90	240,00		29,73		
120	41,80	30,53	27,30		29,27	28,72	29,83					

Tabela F.17 – Valores do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma, para uma gota de volume equivalente a 35  $\mu\text{L}$ , para todos os ensaios, ao longo de 16 horas.

$t$ (min)	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$\gamma$ (mN/m)	$\beta$	$t$ (min)	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$\gamma$ (mN/m)	$\beta$	$t$ (min)	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	$\gamma$ (mN/m)	$\beta$
0	33,78	50,43	35,61	0,1303	320	31,59	48,36	27,35	0,1583	640	30,01	46,71	26,07	0,1602
5	33,70	50,37	34,67	0,1333	325	31,57	48,34	27,33	0,1584	645	29,98	46,69	26,06	0,1602
10	33,68	50,35	33,99	0,1356	330	31,58	48,35	27,30	0,1586	650	29,91	46,61	26,15	0,1595
15	33,74	50,42	33,47	0,1377	335	31,55	48,31	27,23	0,1588	655	29,90	46,60	26,14	0,1595
20	33,71	50,40	32,99	0,1394	340	31,54	48,31	27,25	0,1587	660	29,85	46,55	26,07	0,1597
25	33,69	50,39	32,59	0,1408	345	31,49	48,25	27,18	0,1589	665	29,81	46,51	26,08	0,1596
30	33,64	50,34	32,16	0,1424	350	31,45	48,21	27,16	0,1589	670	29,82	46,52	26,06	0,1597
35	33,57	50,28	31,88	0,1433	355	31,41	48,17	27,17	0,1587	675	29,75	46,45	26,09	0,1593
40	33,52	50,23	31,62	0,1442	360	31,37	48,14	27,12	0,1589	680	29,73	46,42	26,04	0,1595
45	33,37	50,09	31,36	0,1449	365	31,39	48,15	27,09	0,1591	685	29,71	46,40	26,01	0,1596
50	33,32	50,04	31,13	0,1457	370	31,35	48,11	27,02	0,1593	690	29,69	46,38	26,04	0,1594
55	33,31	50,04	31,00	0,1463	375	31,32	48,08	27,00	0,1593	695	29,64	46,33	25,98	0,1596
60	33,29	50,02	30,83	0,1469	380	31,34	48,10	27,03	0,1592	700	29,59	46,27	25,93	0,1597
65	33,17	49,90	30,68	0,1473	385	31,31	48,07	26,98	0,1594	705	29,60	46,28	25,86	0,1601
70	33,20	49,93	30,51	0,1480	390	31,26	48,02	26,97	0,1593	710	29,55	46,23	25,77	0,1604
75	33,16	49,90	30,42	0,1483	395	31,22	47,98	26,96	0,1592	715	29,52	46,20	25,83	0,1600
80	33,09	49,83	30,30	0,1487	400	31,21	47,97	26,94	0,1593	720	29,48	46,15	25,70	0,1606
85	33,06	49,80	30,18	0,1491	405	31,20	47,96	26,94	0,1593	725	29,43	46,11	25,77	0,1600
90	33,04	49,78	30,12	0,1493	410	31,13	47,89	26,90	0,1593	730	29,39	46,05	25,74	0,1601
95	33,05	49,79	30,02	0,1498	415	31,10	47,86	26,85	0,1594	735	29,35	46,01	25,73	0,1600
100	33,03	49,78	29,95	0,1501	420	31,12	47,87	26,84	0,1595	740	29,31	45,97	25,68	0,1602
105	32,98	49,73	29,84	0,1504	425	31,10	47,85	26,81	0,1596	745	29,29	45,95	25,64	0,1603
110	32,94	49,69	29,75	0,1507	430	31,04	47,80	26,75	0,1598	750	29,28	45,93	25,64	0,1603
115	32,91	49,66	29,66	0,1510	435	31,04	47,79	26,71	0,1600	755	29,20	45,86	25,67	0,1598
120	32,91	49,66	29,56	0,1514	440	31,04	47,79	26,70	0,1600	760	29,17	45,82	25,67	0,1598
125	32,88	49,63	29,51	0,1516	445	31,00	47,75	26,70	0,1599	765	29,15	45,80	25,62	0,1599
130	32,84	49,59	29,42	0,1519	450	30,98	47,73	26,69	0,1599	770	29,13	45,77	25,58	0,1601
135	32,87	49,63	29,34	0,1523	455	30,95	47,70	26,69	0,1598	775	29,04	45,68	25,55	0,1600
140	32,77	49,53	29,24	0,1526	460	30,95	47,70	26,66	0,1600	780	29,01	45,65	25,52	0,1601
145	32,72	49,48	29,19	0,1526	465	30,93	47,68	26,65	0,1599	785	28,98	45,62	25,49	0,1601
150	32,71	49,47	29,12	0,1529	470	30,92	47,67	26,61	0,1602	790	28,96	45,59	25,49	0,1601

155	32,70	49,47	29,00	0,1534	475	30,90	47,65	26,61	0,1601	795	28,88	45,51	25,50	0,1598
160	32,60	49,37	28,89	0,1537	480	30,84	47,58	26,58	0,1601	800	28,85	45,48	25,53	0,1595
165	32,58	49,35	28,82	0,1540	485	30,82	47,56	26,55	0,1602	805	28,85	45,47	25,41	0,1602
170	32,53	49,30	28,74	0,1542	490	30,81	47,55	26,53	0,1602	810	28,78	45,40	25,41	0,1599
175	32,49	49,26	28,63	0,1546	495	30,74	47,48	26,58	0,1598	815	28,75	45,37	25,41	0,1599
180	32,42	49,18	28,58	0,1547	500	30,70	47,44	26,53	0,1599	820	28,73	45,34	25,43	0,1597
185	32,48	49,26	28,55	0,1550	505	30,67	47,41	26,54	0,1598	825	28,69	45,30	25,36	0,1599
190	32,36	49,13	28,49	0,1549	510	30,71	47,45	26,50	0,1601	830	28,66	45,27	25,35	0,1599
195	32,45	49,22	28,42	0,1555	515	30,68	47,42	26,48	0,1601	835	28,61	45,22	25,33	0,1598
200	32,42	49,19	28,36	0,1557	520	30,64	47,37	26,46	0,1601	840	28,61	45,21	25,27	0,1601
205	32,40	49,17	28,30	0,1559	525	30,60	47,34	26,45	0,1600	845	28,53	45,13	25,27	0,1599
210	32,34	49,12	28,28	0,1559	530	30,60	47,34	26,47	0,1599	850	28,51	45,10	25,28	0,1598
215	32,32	49,09	28,20	0,1562	535	30,56	47,30	26,45	0,1599	855	28,44	45,03	25,33	0,1593
220	32,30	49,07	28,16	0,1563	540	30,54	47,27	26,46	0,1598	860	28,40	44,99	25,31	0,1593
225	32,26	49,04	28,09	0,1566	545	30,56	47,30	26,43	0,1600	865	28,38	44,96	25,22	0,1597
230	32,24	49,01	28,05	0,1567	550	30,49	47,22	26,40	0,1600	870	28,35	44,93	25,31	0,1591
235	32,15	48,93	27,99	0,1567	555	30,50	47,23	26,36	0,1602	875	28,29	44,86	25,22	0,1594
240	32,12	48,90	27,95	0,1568	560	30,44	47,17	26,34	0,1601	880	28,27	44,84	25,22	0,1593
245	32,09	48,87	27,90	0,1570	565	30,42	47,14	26,32	0,1602	885	28,21	44,78	25,20	0,1592
250	32,06	48,83	27,85	0,1571	570	30,41	47,14	26,30	0,1602	890	28,17	44,73	25,23	0,1589
255	32,00	48,77	27,76	0,1575	575	30,38	47,11	26,25	0,1604	895	28,14	44,71	25,26	0,1587
260	31,98	48,75	27,80	0,1572	580	30,37	47,09	26,23	0,1605	900	28,07	44,63	25,12	0,1592
265	31,92	48,69	27,78	0,1571	585	30,34	47,06	26,24	0,1603	905	28,06	44,62	25,12	0,1592
270	31,92	48,70	27,66	0,1577	590	30,30	47,03	26,24	0,1602	910	28,02	44,57	25,13	0,1590
275	31,86	48,63	27,64	0,1576	595	30,29	47,01	26,23	0,1602	915	27,97	44,52	25,09	0,1591
280	31,87	48,64	27,63	0,1577	600	30,24	46,95	26,17	0,1604	920	27,93	44,47	25,11	0,1588
285	31,82	48,59	27,57	0,1579	605	30,22	46,94	26,19	0,1603	925	27,88	44,42	25,08	0,1588
290	31,76	48,53	27,53	0,1579	610	30,22	46,94	26,15	0,1604	930	27,84	44,38	25,10	0,1586
295	31,72	48,48	27,49	0,1580	615	30,13	46,85	26,17	0,1601	935	27,80	44,34	25,12	0,1584
300	31,72	48,49	27,48	0,1581	620	30,12	46,83	26,14	0,1602	940	27,75	44,29	25,09	0,1583
305	31,67	48,44	27,46	0,1580	625	30,07	46,78	26,12	0,1602	945	27,72	44,25	25,09	0,1582
310	31,69	48,46	27,41	0,1583	630	30,06	46,77	26,12	0,1601	950	27,68	44,21	25,05	0,1583
315	31,62	48,39	27,40	0,1582	635	30,07	46,78	26,08	0,1604	955	27,68	44,21	25,07	0,1582
										960	27,64	44,15	24,99	0,1585

# Anexo F.5 - Interferência da Temperatura no Valor da Tensão Interfacial

Os resultados experimentais do estudo da variação da temperatura são apresentados na Tabela F.18, onde estão representados os valores médios do volume ( $V$ ) e área ( $A_G$ ) da gota, da tensão interfacial ( $\gamma$ ) e do factor forma ( $\beta$ ) obtidos pelo *software* do tensiómetro, para cada ensaio, assim como a média ( $m$ ), o desvio-padrão ( $s$ ), o coeficiente de variação ( $cv$ ) e a incerteza ( $\Delta\gamma$ ), de todos os ensaios, para todas as temperaturas mensuradas. As incertezas foram determinadas a partir da equação (2.29).

Tabela F.18 – Valores médios do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma, para diferentes temperaturas.

$T \pm 0,1$ (°C)	Parâmetro	Ensaio										$m$	$s$	$cv$ (%)	$\Delta\gamma$
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
17,0	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	41,04	41,18	41,13	41,11	41,21	41,49	40,91	40,54	41,26	40,95	41,08	0,25	0,61	0,18
	$\gamma$ (mN/m)	35,43	35,48	35,49	35,42	35,49	35,47	35,56	35,48	35,50	35,39	35,47	0,05	0,14	0,03
	$\beta$	0,1472	0,1473	0,1471	0,1474	0,1473	0,1480	0,1464	0,1459	0,1474	0,1471	0,1471	0,0006	0,38	0,0004
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	57,63	57,84	57,76	57,78	57,80	58,06	57,53	57,21	57,88	57,56	57,70	0,23	0,41	0,17
20,0	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	41,18	42,31	42,45	42,30	42,09	42,24	42,26	42,29	42,29	42,26	42,17	0,36	0,85	0,26
	$\gamma$ (mN/m)	35,23	35,24	35,27	35,44	35,45	35,38	35,34	35,37	35,43	35,36	35,35	0,08	0,23	0,06
	$\beta$	0,1480	0,1503	0,1505	0,1495	0,1491	0,1497	0,1499	0,1498	0,1496	0,1498	0,1496	0,0007	0,46	0,0005
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	57,67	58,78	58,95	58,80	58,63	58,73	58,72	58,79	58,74	58,73	58,65	0,35	0,60	0,25
23,0	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	41,46	41,29	41,36	41,31	41,23	41,30	41,24	41,29	41,28	41,04	41,28	0,11	0,25	0,08
	$\gamma$ (mN/m)	35,17	35,15	35,21	35,26	35,23	35,25	35,21	35,22	35,20	35,19	35,21	0,03	0,09	0,02
	$\beta$	0,1527	0,1524	0,1524	0,1521	0,1520	0,1521	0,1521	0,1522	0,1522	0,1518	0,1522	0,0003	0,17	0,0002
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	58,02	57,87	57,92	57,89	57,82	57,90	57,82	57,89	57,87	57,65	57,86	0,10	0,17	0,07
26,0	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	40,71	40,46	40,72	40,67	40,84	40,87	40,77	40,73	40,73	40,74	40,72	0,11	0,27	0,08
	$\gamma$ (mN/m)	35,07	35,07	35,08	35,05	35,09	35,06	35,05	35,10	35,10	35,09	35,08	0,02	0,06	0,01
	$\beta$	0,1542	0,1537	0,1542	0,1542	0,1544	0,1546	0,1544	0,1541	0,1541	0,1542	0,1542	0,0002	0,16	0,0002
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	57,37	57,12	57,40	57,33	57,53	57,51	57,43	57,37	57,40	57,42	57,39	0,11	0,19	0,08
29,0	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	39,70	39,54	39,61	39,66	39,42	39,73	39,64	39,61	39,52	39,65	39,61	0,09	0,23	0,07
	$\gamma$ (mN/m)	35,01	34,92	34,92	34,95	34,98	35,03	34,98	34,95	34,90	34,97	34,96	0,04	0,12	0,03
	$\beta$	0,1540	0,1540	0,1541	0,1541	0,1535	0,1540	0,1540	0,1540	0,1540	0,1540	0,1540	0,0002	0,12	0,0001
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	56,47	56,30	56,37	56,44	56,18	56,48	56,37	56,36	56,27	56,43	56,37	0,10	0,17	0,07

## Teste Normalidade

De modo a verificar se é possível a utilização do critério de Chauvenet para a identificação de *outliers*, foi efectuado um teste à normalidade, com o auxílio do programa SPSS, que é apresentado na Tabela F.19.

Tabela F.19 – *Output* do SPSS para a teste à normalidade dos ensaios realizados a diferentes temperaturas.

T	Kolmogorov-Smirnov			Shapiro-Wilk		
	Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
17 °C	,192	10	,200 <sup>*</sup>	,945	10	,612
20 °C	,146	10	,200 <sup>*</sup>	,911	10	,288
23 °C	,112	10	,200 <sup>*</sup>	,981	10	,969
26 °C	,170	10	,200 <sup>*</sup>	,914	10	,310
29 °C	,140	10	,200 <sup>*</sup>	,966	10	,852

Como os valores da tensão interfacial seguem uma distribuição normal (*Sig.*>0,05) para todas as temperaturas, a identificação dos *outliers* foi efectuada a partir do critério de Chauvenet, que revelou a inexistência de valores anómalos.

## Cálculo da Incerteza associada à Regressão Linear

Na regressão linear simples é estudada a relação existente entre os valores assumidos por duas variáveis quantitativas, caracterizadas por  $x$  e  $y$ .

A recta de regressão linear tem a seguinte formulação analítica:

$$y = a + bx \quad (\text{F.1})$$

em que  $a$  e  $b$  representam a ordenada na origem da recta e o seu declive, respectivamente, e podem ser obtidos através do Excel.

Se se considerar que os pontos efectivamente medidos não se ajustam perfeitamente à recta que se determinou, é necessário estimar o seu desvio-padrão ( $s_{y|x}$ ). Isso pode ser feito a partir da seguinte expressão:

$$s_{y|x} = \sqrt{\frac{n-1}{n-2}(s_y^2 - b^2 s_x^2)} \quad (\text{F.2})$$

onde  $s_y$  e  $s_x$  são os desvios-padrão dos valores das grandezas dependente e independente, respectivamente, e  $n$  é o número de pares de valores  $(x, y)$  medidos.

As incertezas do declive ( $\Delta b$ ) e ordenada na origem ( $\Delta a$ ) são dadas por (Cabral, 2009):

$$\Delta b = \frac{s_{y|x}}{s_x \sqrt{n-1}} \quad (\text{F.3})$$

$$\Delta a = \frac{s_{y|x}}{\sqrt{n}} \quad (\text{F.4})$$

Neste estudo, a variável independente é a temperatura e a dependente é a tensão Interfacial. A Tabela F.20 mostra os valores destas variáveis (representadas na Figura 4.17), bem como os valores obtidos a partir de regressão linear e as respectivas incertezas.

Tabela F.20 – Incerteza da regressão linear à curva tensão interfacial versus temperatura.

						$s$	$s_{\gamma T}$
$T$ (°C)	17,0	20,0	23,0	26,0	29,0	4,74	0,0131
$\gamma$ (mN/m)	35,47	35,35	35,21	35,08	34,96	0,20	
$a$	36,206						
$b$	-0,0431						
$n$	5						
$\Delta a$	0,00586						
$\Delta b$	0,00138						

## Anexo F.6 - Influência da Adição de Acetona ao Sistema Água - Tolueno

A Tabela F.21 apresenta os valores médios do volume ( $V$ ) e área ( $A_G$ ) da gota, da tensão interfacial ( $\gamma$ ) e do factor forma ( $\beta$ ) obtidos pelo *software* do tensiómetro, para cada ensaio, assim como a média ( $m$ ), o desvio-padrão ( $s$ ), o coeficiente de variação ( $cv$ ) e a incerteza ( $\Delta\gamma$ ), de todos os ensaios, para todas as concentrações de acetona medidas.



Tabela F.21 – Valores médios do volume e área da gota, da tensão interfacial e do factor forma, para diferentes concentrações de acetona.

$x_{acet.} \pm 0,002$ (%)	Parâmetro	Ensaio										$m$	$s$	$cv$ (%)	$\Delta\gamma$
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
0	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	41,04	41,18	41,13	41,11	41,21	41,49	40,91	40,54	41,26	40,95	41,08	0,25	0,61	0,26
	$\gamma$ (mN/m)	35,43	35,48	35,49	35,42	35,49	35,47	35,56	35,48	35,50	35,39	35,47	0,05	0,14	0,06
	$\beta$	0,1472	0,1473	0,1471	0,1474	0,1473	0,1480	0,1464	0,1459	0,1474	0,1471	0,1471	0,0006	0,38	0,0005
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	57,63	57,84	57,76	57,78	57,80	58,06	57,53	57,21	57,88	57,56	57,70	0,23	0,41	0,25
1,000	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	41,18	42,31	42,45	42,30	42,09	42,24	42,26	42,29	42,29	42,26	42,17	0,36	0,85	0,21
	$\gamma$ (mN/m)	35,23	35,24	35,27	35,44	35,45	35,38	35,34	35,37	35,43	35,36	35,35	0,08	0,23	0,05
	$\beta$	0,1480	0,1503	0,1505	0,1495	0,1491	0,1497	0,1499	0,1498	0,1496	0,1498	0,1496	0,0007	0,46	0,0007
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	57,67	58,78	58,95	58,80	58,63	58,73	58,72	58,79	58,74	58,73	58,65	0,35	0,60	0,20
2,006	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	41,46	41,29	41,36	41,31	41,23	41,30	41,24	41,29	41,28	41,04	41,28	0,11	0,25	0,22
	$\gamma$ (mN/m)	35,17	35,15	35,21	35,26	35,23	35,25	35,21	35,22	35,20	35,19	35,21	0,03	0,09	0,08
	$\beta$	0,1527	0,1524	0,1524	0,1521	0,1520	0,1521	0,1521	0,1522	0,1522	0,1518	0,1522	0,0003	0,17	0,0007
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	58,02	57,87	57,92	57,89	57,82	57,90	57,82	57,89	57,87	57,65	57,86	0,10	0,17	0,23
3,000	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	40,71	40,46	40,72	40,67	40,84	40,87	40,77	40,73	40,73	40,74	40,72	0,11	0,27	0,34
	$\gamma$ (mN/m)	35,07	35,07	35,08	35,05	35,09	35,06	35,05	35,10	35,10	35,09	35,08	0,02	0,06	0,07
	$\beta$	0,1542	0,1537	0,1542	0,1542	0,1544	0,1546	0,1544	0,1541	0,1541	0,1542	0,1542	0,0002	0,16	0,0008
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	57,37	57,12	57,40	57,33	57,53	57,51	57,43	57,37	57,40	57,42	57,39	0,11	0,19	0,34
4,004	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	39,70	39,54	39,61	39,66	39,42	39,73	39,64	39,61	39,52	39,65	39,61	0,09	0,23	0,24
	$\gamma$ (mN/m)	35,01	34,92	34,92	34,95	34,98	35,03	34,98	34,95	34,90	34,97	34,96	0,04	0,12	0,05
	$\beta$	0,1540	0,1540	0,1541	0,1541	0,1535	0,1540	0,1540	0,1540	0,1540	0,1540	0,1540	0,0002	0,12	0,0006
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	56,47	56,30	56,37	56,44	56,18	56,48	56,37	56,36	56,27	56,43	56,37	0,10	0,17	0,24
5,002	$V$ ( $\mu\text{L}$ )	33,70	33,78	34,12	33,72	33,82	33,81	33,81	34,04	33,71	33,94	33,85	0,14	0,42	0,10
	$\gamma$ (mN/m)	23,54	23,49	23,59	23,66	23,60	23,65	23,69	23,67	23,76	23,77	23,64	0,09	0,37	0,06
	$\beta$	0,1787	0,1793	0,1796	0,1781	0,1787	0,1784	0,1781	0,1789	0,1774	0,1780	0,1785	0,0007	0,38	0,00
	$A_G$ ( $\text{mm}^2$ )	50,76	50,85	51,23	50,76	50,90	50,87	50,90	51,10	50,77	50,96	50,91	0,15	0,30	0,11

### Teste Normalidade

Com o intuito de averiguar se é possível a utilização do critério de Chauvenet para a identificação de *outliers*, foi realizado um teste à normalidade, com o auxílio do programa SPSS, que é apresentado na Tabela F.22.

Tabela F.22 – *Output* do SPSS para a teste á normalidade dos ensaios realizados a diferentes concentrações de acetona.

x	Kolmogorov-Smirnov			Shapiro-Wilk		
	Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
0%	,146	10	,200 <sup>*</sup>	,911	10	,288
1%	,201	10	,200 <sup>*</sup>	,880	10	,131
2%	,162	10	,200 <sup>*</sup>	,950	10	,667
3%	,187	10	,200 <sup>*</sup>	,908	10	,264
4%	,188	10	,200 <sup>*</sup>	,922	10	,375
5%	,136	10	,200 <sup>*</sup>	,967	10	,863

Dado que para todas as concentração de acetona, os valores da tensão interfacial seguem uma distribuição normal (*Sig.*>0,05), o reconhecimento de *outliers* foi executado através do critério de Chauvenet, que revelou a ausência de valores irregulares.

### Cálculo da Incerteza da Concentração de Acetona na Interface

A concentração de acetona na interface ( $\Gamma$ ) é dada a partir do declive ( $a$ ), da regressão linear realizada aos pontos do gráfico (a) da Figura 4.20, segundo a posterior expressão:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \quad (\text{F.5})$$

A incerteza deste parâmetro é dada por:

$$\Delta\Gamma = \sqrt{\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial a}\right)^2 \times \Delta a^2} \Leftrightarrow \quad (\text{F.6})$$

$$\Delta\Gamma = \sqrt{\left(-\frac{1}{RT}\right)^2 \times \Delta a^2} \quad (\text{F.7})$$

A incerteza do declive é dada pela equação (F.3), cujo valor é apresentado na Tabela F.23, onde se mostra também os valores da tensão interfacial e do logaritmo neperiano das concentrações de acetona (representados na Figura 4.20a), bem como os valores obtidos a partir de regressão linear e as respectivas incertezas.

Tabela F.23 – Incerteza da regressão linear à curva tensão interfacial versus logaritmo neperiano da concentração de acetona.

							<i>s</i>	<i>s<sub>γ x</sub></i>
<i>ln(x<sub>acet.</sub>)</i>	---	-0,0002	0,6961	1,0985	1,3873	1,6098	4,74	0,0131
<i>γ</i> (mN/m)	35,35	31,54	28,39	26,42	24,68	23,64	0,20	
<i>a</i>	36,206							
<i>b</i>	-0,0431							
<i>n</i>	5							
<i>Δa</i>	0,00586							
<i>Δb</i>	0,00138							

Substituindo os valores da incerteza do declive, da temperatura (*T*) e da constante dos gases ideais (*R*) na equação (F.7), vem:

$$\Delta\Gamma = \sqrt{\left(-\frac{1}{8,314 \times 10^{-3} \times 293}\right)^2 \times 0,00586^2} = 0,06 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$$